

1916.

No. 18.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 51. Heft 2.

DER GANZEN REIHE 356. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÜRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
(Ausgegeben am 10. Oktober 1916.)*

Inhalt.

	Seite
1. A. Sommerfeld. Zur Quantentheorie der Spektrallinien. (Fortsetzung)	125
2. Paul S. Epstein. Zur Quantentheorie	168
3. F. v. Hauer. Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen	189
4. J. Stark. Der Träger der Haupt- und Nebenserien der Alkalien, alkalischen Erden und des Heliums	220

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

e
5
8
9
0

ach
u. a
gew
für
ley
(1)

ergi
als

in
im
tre
füg

sch
Abs
und
bal

und
rück

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 51.

1. Zur Quantentheorie der Spektrallinien; von A. Sommerfeld.

(Fortsetzung von p. 94).

III. Theorie der Röntgenspektren.

§ 1. Allgemeines über die K - und L -Serie.

Wir stützen uns auf folgende bekannte Tatsachen:

1. Die stärkste Linie der K -Serie, die K_α -Linie, beobachtet von $Z=11$ bis $Z=60$ durch Moseley¹⁾, Siegbahn u. a. (Z = Ordnungszahl der Elemente im natürlichen System, gewöhnlich mit N bezeichnet, welchen Buchstaben wir jedoch für die Rydbergfrequenz reservieren wollen), wird nach Moseley dargestellt durch die Formel

$$(1) \quad \nu = N(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

Der Faktor

$$\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} = \frac{3}{4}$$

ergibt sich nach Rydberg²⁾ mit einer Genauigkeit größer als 1 Prom.

Die Moseleysche Formel (1) ist sehr geeignet für die in diesem Paragraphen beabsichtigte allgemeine Übersicht; im folgenden werden sich indessen verschiedene Zweifel (betreffend die „Kernladung“ $Z-1$) und Verbesserungen (Hinzufügung der Relativitätskorrektion) ergeben.

2. Die K_α -Linie ist nach weicheeren Strahlen hin von einer schwächeren Linie begleitet, die wir $K_{\alpha'}$ nennen werden. Der Abstand von K_α und $K_{\alpha'}$ ist durch Malmer³⁾ zwischen $Z=35$ und $Z=60$ gemessen. Die Messungen sind kontrolliert von Siegbahn und Stenström⁴⁾ sowie von Siegbahn und Friman.⁵⁾

1) H. Moseley, Phil. Mag. 26. p. 1024; 27. p. 703.

2) J. R. Rydberg, Phil. Mag. August 1914. p. 148.

3) I. Malmer, Diss. Lund 1915.

4) M. Siegbahn und W. Stenström, Physik. Zeitschr. 17. p. 48 und p. 318. 1916. Die letztgenannte Arbeit konnte hier nicht mehr berücksichtigt werden.

5) M. Siegbahn u. E. Friman, Ann. d. Phys. 49. p. 611. 1916.

Wir sprechen also von dem K -Dublett und nennen seine Schwingungsdifferenz $\Delta\nu$.

3. Eine zweite Linie der K -Serie, die K_β -Linie, ist noch härter wie K_α und in demselben Bereich wie K_α gemessen. Eine dritte Linie K_γ , härter als K_β , ist weniger vollständig bekannt (Bragg, E. Wagner, Siegbahn usw.).

4. Die bei gleichem Z weichere L -Serie ist, bei hohen Ordnungszahlen Z , die bestbekannte Serie. Ihre stärkste Linie heißt L_α , gemessen von Moseley u. a.

5. Von Moseley sind noch eine Reihe weiterer Linien der L -Serie teils gemessen, teils nur beobachtet. Die gemessenen Linien bezeichnet er mit L_β , L_γ , L_δ . Sie sind alle härter wie L_α . Systematische Messungen von Siegbahn an den Schwermetallen haben mindestens 13 verschiedene L -Linien ergeben.

6. Zwischen den Schwingungszahlen von K_α , K_β und L_α besteht nach Kossel¹⁾ die Beziehung

$$(2) \quad K_\beta - K_\alpha = L_\alpha.$$

Bohr weist darauf hin, daß diese Beziehung eine Anwendung des Ritzschen Kombinationsprinzips auf die Röntgenfrequenzen bedeutet. Über die Genauigkeit dieser und ähnlicher Beziehungen werden wir im letzten Paragraphen handeln.

7. Aus (2) folgern wir mit Rücksicht auf (1) als Darstellung der Frequenzen von K_β und L_α , vorbehaltlich späterer genauerer Diskussionen:

$$(3) \quad \begin{cases} K_\beta \dots \nu = N \left(\frac{(Z-1)^2}{1^2} - M \right), \\ L_\alpha \dots \nu = N \left(\frac{(Z-1)^2}{2^2} - M \right). \end{cases}$$

Die Bezeichnung M ist mit Rücksicht auf eine dritte, inzwischen von Siegbahn²⁾ entdeckte Serie, die „ M -Serie“, gewählt.

8. Ebenso wie bei den sichtbaren Spektren ist es bei den Röntgenspektren einfacher und sachgemäßer, die einzelnen *Serienterme* voranzustellen und die Schwingungszahlen als sekundäre Folgerungen daraus abzuleiten. Dies entspricht dem Kombinationsprinzip und liegt ganz im Sinne der auf das Kombinationsprinzip aufgebauten Bohrschen Theorie. Merkwürdigerweise hat Rydberg, aus dessen Forschungen

1) W. Kossel, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 1914.

2) M. Siegbahn, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1916.

letzten Endes auch das Kombinationsprinzip geflossen ist, in seiner oben zitierten Arbeit über Röntgenspektren dieses Prinzip außer acht gelassen, ebenso wie vorher Moseley u. a. Auch Rydberg setzt nämlich in den Formeln für die Schwingungszahlen der verschiedenen K - und L -Linien die Kernladung $Z - z$ in beiden Termen derselben Linie als gleich an, während nach dem Kombinationsprinzip vielmehr (vgl. (1) und (3)) die Kernladung im ersten Term von L_α und im zweiten von K_α , im zweiten Term von L_α und im zweiten von K_β , im ersten Term von K_α und im ersten von K_β usw. gleich sein sollen.

Bezüglich des Wortes „Kernladung“ sei ein für allemal bemerkt, daß ja bei einem Elemente der Ordnungszahl Z die Kernladung im eigentlichen Sinne betragen würde

$$E = Ze.$$

Im folgenden verstehen wir indessen unter Kernladung oder „effektiver Kernladung“ diejenige Ladung, mit welcher der Kern auf die Elektronenbahnen des betreffenden Terms tatsächlich wirkt. Gibt es z Elektronen innerhalb der betreffenden Bahnen, in nächster Nähe des Kernes, so bleibt als effektive Kernladung übrig

$$E = (Z - z) e.$$

$$E = (Z - z) e .$$

Es liegt nahe anzunehmen, daß z eine positive ganze Zahl ist; wir wollen und dürfen uns aber mit dieser Annahme nicht von vornherein binden.

9. Die unter 1. bis 7. zusammengestellten Tatsachen lassen sich nun am besten so zusammenfassen: Es gibt einen

$$(4) \quad \begin{cases} K\text{-Term} \dots K = N \frac{(Z-k)^3}{a^3} \dots \begin{cases} k=1 \\ a=1 \end{cases} \text{ nach Moseley,} \\ L\text{-Term} \dots L = N \frac{(Z-l)^3}{b^3} \dots \begin{cases} l=1 \\ b=2 \end{cases} \text{ nach Moseley,} \\ M\text{-Term} \dots M = N \frac{(Z-m)^3}{c^3} \dots \end{cases}$$

und weitere N -, O -Terme, über deren analytischen Ausdruck begründete Vorschläge bisher nicht gemacht sind. Aus ihnen berechnen sich die Schwingungszahlen nach dem Schema

[illegible]

Die Darstellung (4) gilt nur im groben, da sie die im Röntgengebiete besonders starken Relativitätseinflüsse noch nicht enthält; das Schema (5) setzt nicht die Gültigkeit der Gl. (2) voraus, nach der $M = N$ sein würde, um der späteren Berechnung nicht vorzugreifen.

Als den für uns wesentlichsten Inhalt der Darstellung (4) heben wir hervor, daß sich der K - und L -Term genau wasserstoffähnlich verhält, indem die betreffenden Nenner $a = 1$ und $b = 2$ ganze Zahlen sind. Wir werden dies in § 5 und § 6 sehr scharf bestätigen können. Über die Wasserstoffähnlichkeit des M -, N -, ... Terms ist nichts bekannt. Die Größen der effektiven Kernladungen, also die Werte der Zahlen k, l, m, \dots kommen für die Frage der Wasserstoffähnlichkeit nicht in Betracht.

§ 2. Die Doublets der K - und L -Serie.

Aus der Wasserstoffähnlichkeit des K - und L -Terms schließen wir, daß der K -Term einfach, der L -Term doppelt ist. Wir haben also eigentlich zwei L -Terme, L und L' . L entspricht der Kreisbahn $n = 2$, $n' = 0$, L' der einzigen hier möglichen Ellipsenbahn $n = 1$, $n' = 1$. Die Größe der beiden Terme ist nach II, Gl. (21), von höheren Gliedern zunächst abgesehen und $E/e = Z - l$ gesetzt:

$$(6) \quad \begin{cases} L = N \frac{(Z-l)^2}{2^3} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{(Z-l)^2}{2^3} \right), \\ L' = N \frac{(Z-l)^2}{2^3} \left(1 + \frac{5\alpha^2}{4} \frac{(Z-l)^2}{2^3} \right). \end{cases}$$

Die um die Relativitätskorrektur vervollständigte Darstellung des K -Terms ist nach derselben Gleichung

$$(7) \quad K = N \frac{(Z-k)^2}{1^3} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{(Z-k)^2}{1^3} \right).$$

Aus der doppelten Natur des L -Terms schließen wir nach der Darstellung (5) für K_α , daß diese Linie selbst doppelt sein muß. Dies ist nach Nr. 2 in § 1 in der Tat der Fall. Da der L -Term in K_α negatives Vorzeichen hat, muß das Doublett umgekehrt liegen, wie z. B. beim Wasserstoff, d. h. die stärkere Linie (K_α) ist die härtere, der Begleiter K'_α liegt auf der weicheren Seite, was der Erfahrung entspricht. In derselben Weise können wir aus der Darstellung (5) schließen, daß L_α ein Doublett sein muß, vermöge seines positiven ersten Terms.

Der Charakter des zweiten Terms scheidet dabei, als unbekannt, zunächst aus. Dieses L -Dublett muß dieselbe Schwingungsdifferenz und umgekehrte Lage wie das K -Dublett zeigen: die stärkere Linie (L_a) ist die weichere; die schwächere zweite Linie des Dubletts ist auf der härteren Seite zu suchen. Sie ist mit der Moseleyschen Linie L_β identisch.

Wir ergänzen also die Darstellung (5) durch die Formeln für den weicheren Begleiter von K_a und den härteren Begleiter von L_a

$$(5a) \quad \begin{cases} K_{a'} \dots \nu = K - L', \\ L_\beta \dots \nu = L' - N. \end{cases}$$

Aus (5) und (5a) folgt, daß in Schwingungszahlen gilt (vorbehaltlich späterer Verfeinerung):

$$(8) \quad \Delta \nu = L_\beta - L_a = K_a - K_{a'} = L' - L.$$

Diese Gleichheit der K - und L -Dubletts ist unabhängig von meiner Theorie von Kossel empirisch gefunden worden und hat mich, bei Gelegenheit eines Kolloquiumvortrages von Hrn. Kossel, dazu geführt, meine Theorie auf die Röntgenfrequenzen anzuwenden. Gl. (8) besagt, daß wir die Schwingungsdifferenz $\Delta \nu$ des K -Dubletts ebensogut oder vielmehr besser aus dem L -Dublett entnehmen können. Die Messung des L -Dubletts ist deshalb die bessere, weil die Wellenlängendifferenz bei den weicheren L -Linien größer ist als bei gleicher Schwingungsdifferenz diejenige der härteren K -Linien.

Unsere Theorie erlaubt nun aber, nicht nur Existenz und Gleichheit der K - und L -Dubletts, sondern auch ihre Größe vorherzusagen. Nach Gl. (6) oder, was dasselbe ist, nach II § 7, Gl. (29), der ersten und einfachsten Anwendung unserer Theorie, soll nämlich sein

$$\Delta \nu = L' - L = \frac{N \alpha^2}{2^4} (Z - l)^4,$$

während andererseits nach II, Gl. (32), war

$$\Delta \nu_H = \frac{N \alpha^2}{2^4}.$$

Also folgt

$$(9) \quad \Delta \nu = (Z - l)^4 \Delta \nu_H.$$

Es soll also

$$\frac{\Delta \nu}{(Z - l)^4}$$

konstant und gleich $\Delta\nu_H$ sein. Diese Beziehung bewährt sich mit außerordentlicher Schärfe durch das ganze System hindurch von $Z = 24$ (Cr) bis $Z = 92$ (U), d. h. in dem ganzen Bereich, in dem Messungen vorliegen.

Das Nähere zeigt Fig. 1. Die aus den *K*-Dubletts gewonnenen Punkte sind durch Kreuze, die aus den *L*-Dubletts durch kleine Kreise bezeichnet. Die letzteren liegen viel regelmäßiger wie die ersteren, was wir nach Art ihrer Messung zu erwarten haben.

Bei den *L*-Dubletts habe ich die Messungen von Siegbahn benutzt, wo solche nicht vorhanden, diejenigen von Moseley; bei den *K*-Dubletts ebenso die Siegbahnschen Werte, wo solche nicht vorhanden, die Malmerschen.

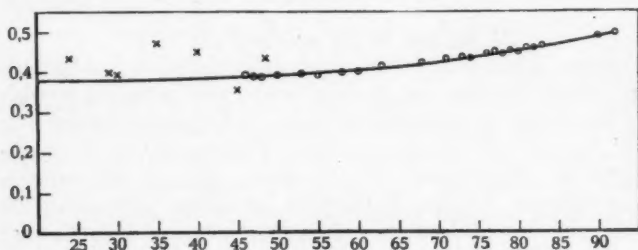


Fig. 1.

Für die Kernladungscharakteristik l habe ich nicht den Moseleyschen Wert $l = 1$, sondern, entsprechend späteren Ergebnissen, $l = 3,5$ gewählt. Es liegt auf der Hand, daß es neben der großen Zahl Z auf den Wert von l nicht sehr ankommt. Daher rührt es, daß sich in meiner ursprünglichen Veröffentlichung, wo ich mit $l = 1$ rechnete, eine von der jetzigen nicht sehr wesentlich abweichende Figur ergab. Die in der Fig. 1 aufgetragenen Werte des *L*-Dubletts sind (vgl. § 3) nicht zwischen α und β , sondern zwischen α' und β gemessen.

Durch die Beobachtungswerte kann man ohne Zwang eine Kurve hindurch legen, welche sich durchweg in der Nähe des Wasserstoffwertes $\Delta\nu_H = 0,36$ hält. Unsere Regel ist also exakt bestätigt.

Obwohl Fig. 1 in der hier zunächst erforderlichen Genauigkeit alles Nötige über den Zusammenhang der *K*- und

L-Dubletts unter sich und mit dem Wasserstoffdublett enthält, wollen wir sie noch durch eine Auswahl von Zahlenwerten ergänzen, die sämtlich von Siegbahn und seinen Mitarbeitern herrühren.

Tabelle 1.

K-Dubletts.

$Z = 24$ Cr	$\lambda_\alpha = 2,284$	$\lambda_{\alpha'} = 2,288$	$\Delta\nu = 0,77 \cdot 10^5$	$\Delta\nu_H = 0,43$
$= 29$ Cu	1,539	1,543	$1,68 \cdot 10^5$	0,40
$= 30$ Zn	1,433	1,437	$1,94 \cdot 10^5$	0,39
$= 35$ Br	1,035	1,040	$4,64 \cdot 10^5$	0,47
$= 40$ Zr	0,788	0,793	$8,00 \cdot 10^5$	0,45
$= 45$ Rh	0,615	0,619	$1,05 \cdot 10^6$	0,35
$= 47$ Ag	0,562	0,567	$1,57 \cdot 10^6$	0,44

L-Dubletts.

$Z = 47$ Ag	$\lambda_\beta = 3,929$	$\lambda_{\alpha'} = 4,156$	$\Delta\nu = 1,39 \cdot 10^6$	$\Delta\nu_H = 0,389$
$= 50$ Sn	3,381	3,604	$1,83 \cdot 10^6$	0,391
$= 55$ Cs	2,684	2,899	$2,76 \cdot 10^6$	0,393
$= 60$ Nd	2,167	2,379	$4,08 \cdot 10^6$	0,400
$= 63$ Eu	1,918	2,131	$5,21 \cdot 10^6$	0,415
$= 68$ Er	1,586	1,794	$7,31 \cdot 10^6$	0,421
$= 71$ Ad	1,421	1,629	$8,98 \cdot 10^6$	0,432
$= 73$ Ta	1,324	1,529	$1,014 \cdot 10^7$	0,435
$= 76$ Os	1,194	1,398	$1,222 \cdot 10^7$	0,443
$= 78$ Pt	1,120	1,323	$1,370 \cdot 10^7$	0,445
$= 80$ Hg	1,049	1,251	$1,465 \cdot 10^7$	0,451
$= 82$ Pb	0,983	1,186	$1,742 \cdot 10^7$	0,459
$= 83$ Bi	0,950	1,153	$1,853 \cdot 10^7$	0,464
$= 90$ Th	0,766	0,969	$2,735 \cdot 10^7$	0,489
$= 92$ U	0,720	0,922	$3,053 \cdot 10^7$	0,498

Angesichts der Variation der gemessenen Schwingungsdifferenzen $\Delta\nu$ in den *K*-Dubletts von $8 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^6$, in den *L*-Dubletts von $1 \cdot 10^6$ bis $3 \cdot 10^7$ ist die Konstanz der Zahlen in der letzten Vertikalreihe, die durch Division mit $(Z - 3,5)^4$ gewonnen und im Sinne der Gl. (9) mit $\Delta\nu_H$ bezeichnet sind, schlagend. Die Differenzen der aus den *K*-Dubletts abgeleiteten Werte sind durchaus verständlich, da hier die gemessenen Wellenlängendifferenzen nur eine Genauigkeit von 20 Proz. haben (eine Einheit der letzten Dezimale). Andererseits zeigen die aus den *L*-Dubletts abgeleiteten Werte einen deutlichen Gang, der nach unserer Theorie zu erwarten ist.

Die Gleichungen (6) für die Terme *L* und *L'* sind nämlich nur erste Näherungen. Die höheren Glieder der Entwicklung sind, zumal bei hohem *Z*, nicht zu vernachlässigen.

Diese folgen aus II, Gl. (22), für L bzw. L' , wenn wir $n'/n = 0$ bzw. $n'/n = 1$, außerdem $n + n' = 2$, $E/e = Z - l$ setzen:

$$(10) \quad \begin{cases} L = N \frac{(Z-l)^2}{2^2} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{(Z-l)^2}{2^2} + \frac{\alpha^4}{8} \frac{(Z-l)^4}{2^4} + \frac{5\alpha^6}{64} \frac{(Z-l)^6}{2^6} \right), \\ L' = N \frac{(Z-l)^2}{2^2} \left(1 + \frac{5\alpha^2}{4} \frac{(Z-l)^2}{2^2} + \frac{21\alpha^4}{8} \frac{(Z-l)^4}{2^4} + \frac{429\alpha^6}{64} \frac{(Z-l)^6}{2^6} \right), \\ \Delta\nu = L' - L = \frac{N\alpha^2(Z-l)^4}{2^4} \left(1 + \frac{5\alpha^2}{2} \frac{(Z-l)^2}{2^2} + \frac{53\alpha^4}{8} \frac{(Z-l)^4}{2^4} \right). \end{cases}$$

$$(10a) \quad \frac{\Delta\nu}{(Z-l)^4} = \Delta\nu_H \left(1 + \frac{5\alpha^2}{2} \frac{(Z-l)^2}{2^2} + \frac{53\alpha^4}{8} \frac{(Z-l)^4}{2^4} \right).$$

Bei $Z-l=90$ beträgt das Korrektionsglied in der Klammer, durch das sich (10a) von (9) unterscheidet, $0,25' + 0,07 = 0,32$, so daß hier also auch noch die zweite Korrektion in Betracht kommt; dagegen bei $Z-l=60$ nur $0,06 + 0,01 = 0,07$. In § 4 werden wir die Theorie der L -Doublets viel genauer studieren. Dort wird sich zeigen, daß die eben genannten Korrektionsglieder den Gang in unserer Tabelle vollständig erklären und daß die gemessenen Werte der L -Doublets genau zu dem richtigen Wert von $\Delta\nu_H$ führen. Gegenwärtig kam es uns nur darauf an, möglichst direkt zu zeigen, daß die von unserer Theorie geforderten Beziehungen zwischen den Röntgenspektren der verschiedenen Elemente und den Wasserstofflinien sich augenfällig bestätigen. Besonders bemerkenswert ist dabei die verschiedene Größenordnung der zu vergleichenden Zahlen, z. B. des $\Delta\nu$ von Uran und des $\Delta\nu_H$ von Wasserstoff, die um einen Faktor $8 \cdot 10^7$ differieren.

Offenbar spielt dieser Vergrößerungsfaktor $(Z-l)^4$ bezüglich der Beobachtbarkeit der K - und L -Doublets ganz dieselbe Rolle wie der für das Funkenspektrum charakteristische Faktor $2^4 = 16$ bei den Paschenschen Beobachtungen der He-Triplets. So wie diese Triplets gegenüber den entsprechenden Erscheinungen beim Wasserstoff versechzehnfacht und dadurch der genauen Messung zugänglich werden, erscheint im Gebiete der Röntgenstrahlung das minutiöse Wasserstoffdoublet durch den Faktor $(Z-l)^4$ makroskopisch vervielfacht; es ist daher in diesem Gebiete, trotz seiner einstweilen noch wenig ausgebildeten Meßtechnik, viel genauer möglich, die zweifache Natur der Quantenbahnen des Terms $1/2^2$ festzustellen als bei der direkten Beobachtung der Wasserstoffdoublets.

§ 3. Genauere Struktur der *L*-Serie nach den Messungen von Siegbahn.

Wie in § 1 unter 5 bemerkt, hat die Messung mit Sicherheit 13 Linien zutage gefördert, welche als *L*-Serie zusammengefaßt werden und sich bei den aufeinanderfolgenden Elementen des natürlichen Systems regelmäßig wiederholen. Die Bezeichnung dieser Linien bei Siegbahn und die von uns anzuwendenden Bezeichnungen sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Siegbahn	<i>l</i>	α_2	α_1	η	β_4	β_1	β_2	β_3	β_5	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
Wir	ε	α'	α	η	ν	β	γ	φ	ζ	δ	ϑ	χ	ψ

Unsere Bezeichnungen α β γ δ φ stimmen mit Moseley überein; die Bezeichnungen ζ und ϑ schließen sich an die Reihe α β γ δ an; die Bezeichnung η ist von Siegbahn übernommen; die Siegbahnsche Linie *l* mußte dann folgerichtig ε genannt werden; die Bezeichnung α' weist darauf hin, daß α' als Satellit von α aufzufassen ist. Die Bezeichnungen ν χ ψ deuten an, daß diese Linien in eine Reihe mit φ gehören (ν ist der dem φ im Alphabet vorangehende griechische Buchstabe „Ypsilon“). Bei Siegbahn geben die Indizes in jeder der drei Gruppen α_i , β_i , γ_i die Reihenfolge der Intensitäten an, wobei der Index 1 die stärkste Intensität bedeutet. Unter Umständen tritt bei Siegbahn noch eine Linie α_3 zwischen α_1 und η , und eine Linie β_6 zwischen η und β_4 auf.

Wir legen uns zunächst die Frage vor: *Woran werden diese verschiedenen Linien als legitime Mitglieder derselben L-Serie erkannt?* Dazu ist offenbar erforderlich, daß sie sämtlich in der Form

$$(11) \quad \nu = L - X$$

dargestellt werden können, mit gemeinsamem *L*-Term, aber wechselndem *X*-Term. Nach dem vorigen Paragraphen wäre z. B. $X = N$ für die Linie L_α ; wir wollen ferner setzen $X = O$ für L_γ , $X = P$ für L_ζ und $X = M$ für unsere Linie L_ε , d. h. die Siegbahnsche Linie *l*, wobei die alphabetische Reihenfolge *M*, *N*, *O*, *P* der Reihenfolge der Härte der zugehörigen Linien entspricht. Nun ist aber der *L*-Term doppelt, wie wir sahen. Zu jeder Linie (11) wird es daher eine zweite geben

(12)

$$\nu = L' - X,$$

welche mit jener ein Dublett von der gleichen Schwingungsdifferenz $\Delta\nu = L' - L$ (Gl. (9)) bildet. Wir behaupten, daß in dieser Weise zugeordnet ist

Tabelle 2.

zu der Linie	als zweite Dublett-Komp.	Formel der ersten Komponente	Formel der zweiten Komponente
α bzw. α'	β	$\nu = L - N$	$\nu = L' - N$
γ	δ	$\nu = L - O$	$\nu = L' - O$
ε	η	$\nu = L - M$	$\nu = L' - M$
ζ	θ	$\nu = L - P$	$\nu = L' - P$

Die Zusammengehörigkeit der Linien $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ wurde bereits von E. Wagner im Zusammenhang mit der Untersuchung der L -Absorptionsbanden (vgl. § 8) betont. Neu ist hier die Hinzufügung der Dubletts $\varepsilon\eta$ und $\zeta\theta$ sowie die für unsere Theorie charakteristische Ersetzung des Dubletts $\alpha\beta$ durch das Dublett $\alpha'\beta$.

Der Beweis unserer Behauptung ergibt sich aus der folgenden Tabelle der Werte von Siegbahn und Friman. Aus den von diesen Autoren angegebenen λ -Werten wurde $\nu = 1/\lambda$ und sodann ν/N berechnet, welche Größe sich als unbenannte Zahl von bequemer Größenordnung vor ν selbst empfiehlt. Die Tabelle enthält die Differenzen $\Delta\nu/N$ für die darüber geschriebenen Linien:

Tabelle 3.

	$\beta - \alpha'$	$\beta - \alpha$	$\delta - \gamma$	$\eta - \varepsilon$	$\theta - \zeta$	$\chi - \zeta$	$\varphi - \nu$	$\psi - \chi$
92 U	278,4	265,5	276,5		270,3	270,3	65,2	
90 Th	249,4	237,6	250,1		245,6	245,6		
88 Ra								
84 Po		168,9						
83 Bi	169,0	162,8	169,9	168,7	160,5	166,3	39,8	42,4
82 Pb	158,8	151,6	155,4	159,3			37,4	33,9
81 Tl	151,4	145,2	149,1	152,9	147,1	152,2*	33,5	43,0?
80 Hg	140,4	133,9	142,4					
79 Au	133,6	126,9	132,8	135,9	134,4	139,0	33,6	29,4
78 Pt	124,9	119,7	123,6	125,9	126,7	130,9	32,0	31,6
77 Ir	119,7	114,7	117,2		119,7	125,6	25,9	40,6?
76 Os	111,4	106,7	111,7				24,3	
74 W	97,7	93,5	98,0				21,2	
73 Ta	92,5	88,5	91,0				20,3	
71 Cp	81,9	78,4*	78,4				17,2	
70 Ad	76,2	72,6	74,8	79,5	101?	103?	16,4	
68 Er	66,7	63,5	64,7				10,6	

(Fortsetzung.)

	$\beta - \alpha'$	$\beta - \alpha$	$\delta - \gamma$	$\eta - \varepsilon$	$\vartheta - \zeta$	$\chi - \zeta$	$\varphi - \nu$	$\psi - \chi$
67 Ho	62,2	59,2	62,8				12,6	
66 Dy	57,6	55,4	58,1				12,0	
65 Tb	53,9	51,5	53,5		67 ?	69 ?	11,5	14,2
64 Gd	50,6	48,1*	48,2				11,0	
63 Eu	47,5	45,5*	44,8				8,8	
62 Sa	43,3	41,4	44,6					
60 Nd	37,3	35,9	38,5				7,7	8,0
59 Pr	34,8	33,2	35,6					
58 Ce	32,2	30,8	32,1				7,0	
57 La	29,5	28,4	29,6				6,0	
56 Ba	27,6	26,5	27,3				5,4	
55 Cs	25,2	24,3	25,3				5,1	
53 J	21,8	21,0	21,4				4,1	
52 Te	20,2	19,4*	19,7				3,7	
51 Sb	18,2	17,4	18,2				3,2	
50 Sn	16,7	16,0	16,6				3,1	6,5 ?
49 In	15,2	14,7	15,1					
45 Cd	13,9	13,4	14,3				2,5	
47 Ag	12,7	12,5	12,8				2,3	
46 Pd	11,7	11,1	11,5				2,3	

Die Tabelle zeigt folgendes:

1. Die Differenzen $\beta - \alpha'$ und $\delta - \gamma$ stimmen durchweg innerhalb der Fehlergrenze der Messungen überein. (Da die Fehlergrenze der Messungen von Siegbahn auf 2–3 Prom. geschätzt wird, so folgt daraus für die Differenzen eine Fehlergrenze größer als 1 Proz.)

2. Die Differenzen $\beta - \alpha$ weichen von $\delta - \gamma$ fast durchweg stärker ab als die Differenzen $\beta - \alpha'$. Die wenigen Fälle, wo dies nicht zutrifft, sind durch * hervorgehoben.

3. Die Differenzen $\eta - \varepsilon$ stimmen mit $\beta - \alpha'$ und $\gamma - \delta$ vorzüglich überein. Die Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als die Linie η sehr schwach und die Linie ε erheblich weicher ist als alle übrigen Linien desselben Elementes, so daß an ihrer Zugehörigkeit zur L-Serie gezweifelt werden könnte. Durch die Übereinstimmung der Differenz $\eta - \varepsilon$ mit $\gamma - \delta$ usw. sind die ε - und η -Linien als Glieder der L-Serie außer Frage gestellt.

4. Auch die Differenz $\vartheta - \zeta$ stimmt gut mit den Differenzen $\beta - \alpha'$, $\gamma - \delta$, $\eta - \varepsilon$ überein, und zwar besser als die Differenz $\chi - \zeta$. Wo dagegen letztere Differenz den übrigen näher liegt als erstere, ist sie durch * hervorgehoben. Nur bei den beiden Elementen 70 Ad und 65 Tb versagt die Über-

einstimmung. Sie sind mit ? versehen, da bei ihnen die ζ -Linien nicht durch den stetigen Anschluß an Nachbarlemente kontrollierbar sind.

5. Wenn man statt ($\alpha' \beta$) das Dublett aus den stärksten Linien ($\alpha \beta$) betrachtet, zeigt sich ein Defekt von derselben Art und demselben Ursprung wie in II, § 9, nämlich herrührend von der Beschaffenheit des N-Terms. Andererseits kann man daraus, daß die Dubletts $\delta - \gamma$, $\eta - \varepsilon$, $\vartheta - \zeta$ entsprechende Defekte augenscheinlich nicht zeigen, schließen, daß die M-, O-, P-Terme einfach sind oder, was wahrscheinlicher ist, eine so enge Feinstruktur hervorrufen, daß sie bei der bisherigen Meßgenauigkeit sich nicht bemerkbar gemacht hat.

6. Bezüglich der Intensitäten ist hinzuzufügen, daß stets die erste weichere Komponente des Dubletts die stärkere ist, ebenso wie beim Wasserstoffdublett, entsprechend dem positiven Vorzeichen des L-Terms. Siegbahn schätzt nämlich die Intensitäten wie folgt:

Tabelle 4.

$\alpha' = 3,$	$\alpha = 10$	$\gamma = 6$	$\varepsilon = 3$	$\zeta = 2$
$\beta = 8$		$\delta = 3$	$\eta = 0$	$\vartheta = 1$

Eine scheinbare Ausnahme macht das Dublett $\alpha' \beta$, wo α' schwächer als β ist. Hier aber ist die Zusammengehörigkeit der Linien α' und α im Auge zu behalten, die zusammengekommen erheblich intensiver als β sind.

Von den ursprünglich aufgeführten 13 Komponenten der L-Serie sind also bereits 9 durch charakteristische Dublettdifferenzen als organisch zusammengehörig erkannt worden. Es bleiben nur noch 4 Linien übrig. Von ihnen wird im nächsten Paragraphen gezeigt werden, daß sie ebenfalls charakteristische Dubletts, aber anderer Größe bilden. Wir schreiben dieselben, indem wir die folgenden Ergebnisse vorwegnehmen, nach Dubletts angeordnet, zusammen mit den Siegbahnschen Schätzungen ihrer Intensitäten her:

Tabelle 5.

$v = 3$	$\chi = 1$
$\varphi = 3$	$\psi < 1$

Zunächst möge eine Regel Platz finden, welche zur Auf-
findung zusammengehöriger Dubletts bequem ist. Sie lautet:

Zusammengehörige Linien verraten sich durch eine im System der Elemente konstante Differenz der Wellenlängen.

Diese Regel weicht in zwiefacher Hinsicht von dem Standpunkt der vorhergehenden Erörterungen und von dem allgemeinen Standpunkt der Spektroskopie ab: sie betrifft nicht Schwingungsdifferenzen, sondern Wellenlängendifferenzen; sodann vergleicht sie nicht Abstände von Linien desselben Elementes, sondern Abstände von Linien verschiedener Elemente. Sie ist besonders bequem, weil die Messungen direkt die Wellenlängen ergeben und bei ihrer Handhabung die Umrechnung auf Schwingungszahlen unnötig wird; sie ist aber, wie wir weiterhin sehen werden, nicht ganz genau.

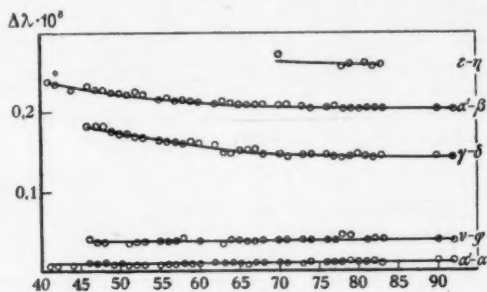


Fig. 2.

Die Gültigkeit der Regel wird beleuchtet durch die vorstehende Fig. 2. Hier sind nach der Ordinatenachse die Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda \cdot 10^8$ des rechts bezeichneten Linienpaares, nach der Abszissenachse die Atomzahlen aufgetragen. Die Figur stellt die Zahlenwerte einer schon bei Friman¹⁾ mitgeteilten Tabelle dar und gibt einen guten Begriff nicht nur von der Genauigkeit unserer Regel, sondern auch von der Exaktheit der benutzten Beobachtungen. Diese erweist sich als ausreichend, um selbst noch bei den kleinen Wellenlängendifferenzen, auf die es hier ankommt, einen Gang von 1 Proz. klar erkennen zu lassen.

Außer den in diesem Paragraphen besprochenen Dublettgrößen (α', β), (γ, δ), (ϵ, η) ist auch der Satellitenabstand ($\alpha' \alpha$) und das Dublett (ν, ϕ) dargestellt, welche Größen im nächsten

1) E. Friman, Diss. Lund, 1916.

Paragrafen besprochen werden. Natürlich geht bei der jetzigen Darstellung die Konstanz der Dublettgrößen ($\alpha' \beta$), ($\gamma \delta$), ($\epsilon \eta$) innerhalb desselben Elementes verloren, da wir ja

$$(13) \quad \text{statt } \Delta \nu = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad \text{nunmehr} \quad \Delta \lambda = \lambda_1 \lambda_2 \Delta \nu$$

aufgetragen haben. Es erscheint daher z. B. $\Delta \lambda$ für das härtere Paar ($\gamma \delta$) kleiner als für das weichere Paar ($\alpha' \beta$). Dafür zeigt sich die auf den ersten Blick überraschende Konstanz der einzelnen Wellenlängendifferenz innerhalb des Systems der verschiedenen Elemente, eine Konstanz, die im allgemeinen (außer bei (ν, φ)) mit einem langsamen Anwachsen nach kleineren Ordnungszahlen hin verbunden ist.

Die Erklärung dieser Konstanz gibt unsere Theorie der Feinstruktur. Nach dieser ist für ein Dublett und allgemeiner für irgend eine Schwingungsdifferenz innerhalb einer n -fachen Multiplizität

$$\Delta \nu = \frac{N \alpha^2}{2^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4 \quad \text{bzw.} \quad \Delta \nu = \frac{N \alpha^2}{n^4} r \left(\frac{E}{e} \right)^4,$$

wo r eine rationale Zahl, z. B. $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ beim Triplet usw. bedeutet. Andererseits gilt zur Darstellung von ν selbst eine der Moseleyschen Gl. (1) analoge, z. B. für die verschiedenen L -Linien, bei verschiedener Wahl des c

$$\nu = N \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{c^2} \right) = \frac{1}{\lambda}$$

oder allgemeiner bei n -facher Multiplizität eine Formel desselben Schemas mit n statt 2. Bildet man nun nach (13) $\Delta \lambda = \lambda_1 \lambda_2 \Delta \nu$, so hebt sich hier der Faktor $(E/e)^4$ von $\Delta \nu$ gegen die zwei Faktoren $(E/e)^2$ von $\lambda_1 \lambda_2$ heraus und das Produkt wird von E und damit von der Ordnungszahl des Elementes unabhängig. Voraussetzung dabei ist, daß die Faktoren E/e im ersten und zweiten Terme von ν einander gleich gesetzt werden können, was, wie in § 1 unter 8. bemerkt, bisher meistens angenommen wurde, aber keineswegs begründet ist. Vielmehr haben wir in § 1 unter 9. z. B. für die Linie L_α zunächst unbestimmt im ersten Term

$$\frac{E}{e} = Z - l,$$

im zweiten

$$\frac{E}{e} = Z - m$$

gesetzt. Bei großen Werten von Z wird nun ein Unterschied von l und m um einige Einheiten nicht viel ausmachen, unsere Voraussetzung also mit guter Näherung erfüllt sein. Bei kleineren Z dagegen kann sich ein solcher Unterschied bemerklich machen. Das ist es gerade, was unsere Fig. 2 zum Ausdruck bringt; eine fast vollkommene Unabhängigkeit des $\Delta\lambda$ von Z für große Z , ein geringes Anwachsen für kleinere Z .

Unsere Regel der konstanten $\Delta\lambda$ ist sehr bequem für die Auffindung zusammengehöriger Linien, aber doch nicht völlig befriedigend, weil sie die Frage der Feinstruktur vermischt mit der verwickelteren Frage der Darstellung der Linien selbst. Während nämlich die Feinstruktur nur von der Beschaffenheit eines Serienterms abhängt, erfordert die Darstellung der Wellenlängen selbst die Kenntnis beider Terme, aus deren Differenz sich die Serienformel zusammensetzt. Später wird es gerade unser Bestreben sein, mittels der Feinstruktur den einzelnen Serienterm zu isolieren. Die vorangehende Untersuchung der $\Delta\nu$, welche den ersten Schritt hierzu bedeutet, operierte dagegen nur mit dem einzelnen L -Term und verschaffte uns Gewißheit über dessen Beteiligung am Aufbau der ganzen Liniengruppe $\alpha\beta, \gamma\delta, \epsilon\eta, \zeta\theta$.

§ 4. Die Satelliten und die zweite Dublettgruppe der L -Serie.

Die feinere Struktur der L -Serie war zunächst vom Platin her bekannt. Bei Pt und den Nachbar-elementen ist nicht nur α auf der weicheren Seite von einem Satelliten α' , sondern auch β von einer scheinbar dazu gehörigen weicheren Linie begleitet, die wir jetzt ν genannt haben. Die Abstände $\alpha\alpha'$ und $\beta\nu$ verhalten sich, in Schwingungszahlen gemessen, sehr genau wie 1:3 und erinnern daher an das charakteristische Triplet, welches zu einem wasserstoffähnlichen Term von der Form $1/3^2$ gehört. Ich glaubte daher in meiner ersten Veröffentlichung p. 497 in der ganzen Liniengruppe $\alpha\alpha', \beta\nu$ die Feinstruktur von H_α wiederzuerkennen, wie sie in II, Fig. 2 dargestellt ist (ausschließlich der schwachen rötsten Komponente). Diese Annahme lag um so näher, als ja nach Moseley der zweite Term von L_α in der Tat die Form $1/3^2$ haben sollte. Sie wurde aber alsbald durch die Siegbahnschen Messungen



Fig. 3.

der Elemente von höherem und namentlich durch die von niedrigerem Atomgewicht ins Unrecht gesetzt. Es zeigte sich nämlich in dem Verhältnis der Schwingungsdifferenzen βv : $a a'$ ein systematischer Gang: Der Wert 3 liegt gerade bei Pt und Ir vor, er wächst mit wachsendem Atomgewicht bis etwa 4 bei U und nimmt mit abnehmendem Atomgewicht ab und zwar, wie die Dissertation von Friman zeigt, bis zum Werte Null bei $Z = 60$, Nd. Hier überschneiden sich die Linien β und v ; für $Z < 60$ ist β weicher als v geworden. Die Ähnlichkeit mit der Liniengruppe, aus der H_a nach unserer Theorie besteht, ist also nur äußerlich und nur in der Gegend von Pt vorhanden. v gehört nicht mit β zusammen, ebensowenig wie z. B. β und γ als Dublett zusammengehören, welche Linien sich bei $Z = 82$, Pb, überschneiden. (Für $Z > 82$ wird β härter als γ , also die Reihenfolge a, β, γ, δ , wie sie in dem von Moesley ursprünglich untersuchten Bereiche gilt, gestört. Dieser Umstand möge nachträglich noch als Rechtfertigung dafür angeführt werden, daß bei der Bezeichnung der weiteren Linien $\varepsilon, \eta, \zeta, \theta$ die Reihenfolge von weich zu hart nicht eingehalten wurde: eine solche Reihenfolge läßt sich wegen des mannigfachen Überschneidens der Linien, vgl. Fig. 4, überhaupt nicht einheitlich durch das ganze System der Elemente festhalten).

Wohl aber gehört a' zweifellos als Satellit zu a . Hierfür gibt es zwei Gründe. Einmal die Konstanz der Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ zwischen a und a' , die wir bereits in der untersten Kurve von Fig. 2 dargestellt haben, sodann der Dublettzusammenhang zwischen a' und β , in welchem die schwache Linie a' deutlich die Stelle der starken Linie α vertritt. a' spielt also gegenüber a und β genau dieselbe Rolle, wie der Satellit in dem Rydbergschen Schema der vollständigen Dubletts in der I. N.-S. der Alkalien, vgl. II, Fig. 6. Wir haben also nicht die Gruppe a, a', β, v als Beispiel der Feinstruktur von H_a , sondern wir haben die Gruppe a, a', β als vollständiges Dublett aufzufassen. Diese Feststellung ist wichtig für die Natur des zweiten Terms in der Serienformel für L_a und L_β . Seine Wasserstoffähnlichkeit wird hierdurch in Frage gestellt. Dadurch, daß er sich in der Feinstruktur nur durch den einen Satelliten a' äußert, tritt er in Paralle zu den mehr oder minder wasserstoffunähnlichen Termen der Alkalien. Unsere Theorie der Wasserstoff-Feinstruktur bleibt dabei für die Auffassung des Satelliten a' immer

noch wertvoll, in demselben Umfange wie (vgl. II, § 9) für die allgemeine Auffassung der vollständigen Dubletts und Triplets. Sie macht nämlich verständlich, daß bei diesen die Satelliten von dem zweiten negativen Term herrühren, daß sie auf der weicheren Seite der Hauptlinien liegen und daß die charakteristischen Dublett- resp. Triplett-differenzen nicht zwischen den Hauptlinien, sondern zwischen den Hauptlinien und den Satelliten zu messen sind, lauter Merkmale, die vollständig im Falle unserer Liniengruppe $\alpha\alpha'\beta$ zutreffen.

Es entsteht nun aber die Frage, wie die Linie v , nachdem sie aus dem vermuteten Zusammenhang mit β gelöst ist, in Wirklichkeit zu klassifizieren sei. In dieser Hinsicht ist zunächst die Bemerkung von Friman lehrreich, daß die Wellenlängendifferenz zwischen φ und v im Sinne unserer Regel vom vorigen Paragraphen sehr genau konstant ist, konstanter sogar als die Wellenlängendifferenzen zwischen α' und β , γ und δ usw., die einen Gang zeigten. Dies geht aus Fig. 2 hervor, wo die zweitunterste Kurve sich auf $v - \varphi$ bezieht. Neben den $\Delta\lambda$ betrachten wir nun aber die eigentlich charakteristischen $\Delta\nu$, die bereits im vorigen Paragraphen in der Tabelle 3 mitaufgeführt sind. Sie sind natürlich nicht, wie die $\Delta\lambda$, in der Reihe der Elemente konstant, sondern nehmen mit abnehmendem Z systematisch ab und zwar etwa in demselben Maße wie die $\Delta\nu$ der L -Dubletts $\delta - \gamma$, $\beta - \alpha'$ usw.

Nachdem wir wegen ihrer konstanten $\Delta\lambda$ die Linien $v\varphi$ als zusammengehöriges Dublett erkannt haben, bleiben von allen Linien der L -Serie nur noch die beiden Linien $\chi\psi$ übrig. Ihre $\Delta\lambda$ würden, in Fig. 2 eingetragen, ganz dasselbe Bild geben, wie die $\Delta\lambda$ der Linien φ und v , nämlich eine horizontale Gerade. *Es ist nun aber weiter äußerst bemerkenswert und befriedigend, daß diese Linien dieselbe Dublettdifferenz $\Delta\nu$ ergeben, wie die Linien $v\varphi$.* Dies zeigen die letzten beiden Spalten der Tabelle 3. Beachtet man, daß die Linien $\chi\psi$ sehr schwach sind und daß ψ nicht mehr systematisch, sondern nur stellenweise meßbar war, so daß der Anhalt der Stetigkeit für das richtige Erkennen der Linien verloren ging, so wird man die Übereinstimmung für völlig überzeugend halten. Nur bei Sn ist die Differenz zwischen $\chi\psi$ und $v\varphi$ erheblich; dieser Wert liegt aber in der Tabelle ganz isoliert und ist daher mit ? versehen. Ebenfalls mit ? sind versehen die Werte für Tl und Ir und zwar des-

halb, weil hier schon die ψ -Werte selbst deutlich aus der Reihe der anschließenden Elemente heraustreten, wie unmittelbar aus der graphischen Tafel der Frimanschen Dissertation zu ersehen ist. Es ist deshalb kein Wunder, daß auch die Werte der Differenzen $\psi - \chi$ in dem gleichen Sinne, nämlich nach oben hin, aus der Reihe der übrigen herausfallen. Zu dem Werte von Nd ist noch zu bemerken, daß die von uns benutzten Werte von $\lambda_\psi = 1,775$ und $\lambda_\chi = 1,803$ von Friman als λ_χ resp. λ_ϕ angesprochen werden. Letzteres ist sehr unwahrscheinlich, da die Wellenlängendifferenzen zwischen χ und ϕ , wo diese Linien überhaupt getrennt aufgeführt sind, sonst durchweg 0,004–0,006 beträgt; die Differenz 0,028 bei Nd würde völlig vereinzelt dastehen.

Es ist also festgestellt, daß zwischen den Linien der L-Serie außer der charakteristischen Schwingungsdifferenz Δv_L , welche bei vier Paaren vorkommt, noch eine zweite Schwingungsdifferenz auftritt, welche zwischen zwei Paaren beobachtet wird und welche wir Δv_A nennen wollen. Hiernach werden wir das Serienschema für die vier übrig gebliebenen Linien v, φ, χ, ψ der L-Serie, in Anlehnung an die Tabelle 2 für die Linien $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \eta, \zeta, \iota$ vom Anfang des § 3 folgendermaßen schreiben können.

Tabelle 6.

v	$v = A - M$	φ	$v = A' - M$
χ	$v = A - N$	ψ	$v = A' - N$

Wir nehmen also den ersten Term als doppelt an, A und A' , wobei dann unser

$$\Delta v_A = A' - A$$

wird, ebenso wie früher unser

$$\Delta v_L = L' - L$$

war. Die zweiten Terme bezeichnen wir, unter Einführung neuer Symbole, mit M und N .

Wir kommen also zu dem Schluß, daß in der als L-Serie zusammengefaßten Gruppe von 13 Linien zwei verschiedene Serien ineinander geschoben sind, die eigentliche starke L-Serie von 9 Linien und die schwache A-Serie von 4 Linien, beide bestehend aus Dubletts von konstanter, aber untereinander verschiedener Schwingungsdifferenz. Die gegenseitige Zuordnung der beiden Teilserien geht aus der folgenden sche-

matischen Darstellung hervor, die für verschiedene Gebiete des Systems der Elemente verschieden ausfällt und auch die verschiedenen gegenseitigen Überschneidungen der Linien erkennen läßt:

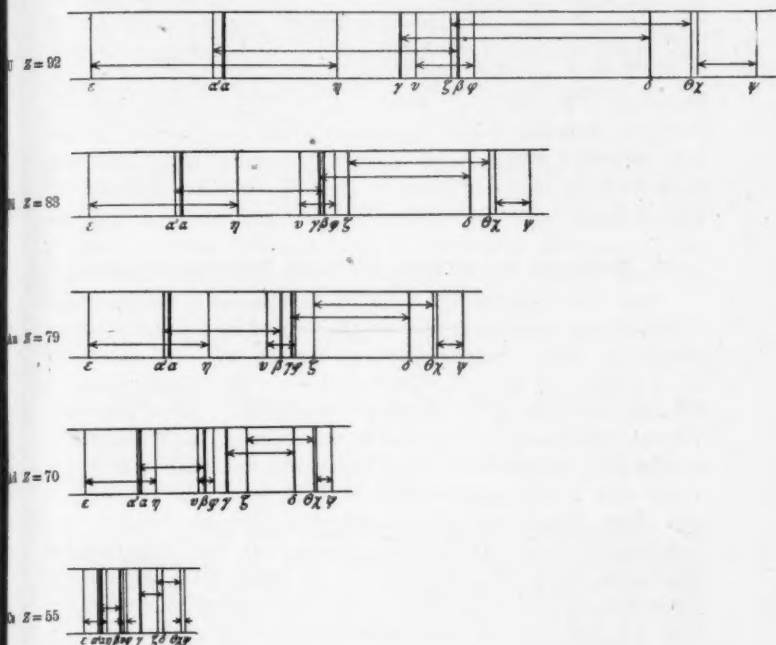


Fig. 4.

Das erste Schema gibt die Lage der Linien für Uran wieder; für Thorium fällt β mit ζ und v mit γ zusammen. Das zweite Schema gilt für $90 > Z > 82$; für Pb, $Z = 82$ fällt γ und β zusammen. Das dritte Schema reicht bis $Z = 78$; für Pt, $Z = 78$ schiebt sich φ über γ . Das vierte Schema ist bis $Z = 60$, Nd, gültig, wo v mit β koinzidiert, das letzte für $Z < 60$.

Trotzdem wir hiernach die L -Serie in zwei Teilsereien aufgelöst haben, müssen wir doch auf einen gewissen Zusammenhang zwischen der eigentlichen L -Serie und der Λ -Serie hinweisen, welcher auch die Beibehaltung der gemeinsamen Bezeichnung

„*L*-Serie“ rechtfertigen möge. Die ϑ -Linie der *L*-Serie und die χ -Linie der *A*-Serie bilden nämlich ein sehr enges Dublett, welches im ganzen System der Elemente die annähernd konstante Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda = 0,004$ aufweist. Nach unserer Regel vom Ende des vorigen Paragraphen müssen wir also auf eine Zusammengehörigkeit dieser beiden Linien und damit auf eine Verknüpfung der *L*- und *A*-Serie schließen, deren Bedeutung vorläufig unverständlich bleibt. Die beiden Dubletts $\zeta\vartheta$ und $\chi\psi$, welche diese Verknüpfung bewerkstelligen, könnten daher zusammen auch als Quartett aufgefaßt werden, wobei aber diese Auffassung nicht aus den Serienformeln der *L*-Terme in Tab. 2 und der *A*-Terme in Tab. 6 folgt.

§ 5. Isolierung des *L*-Terms durch die Dubletts der *L*-Serie.

Für die Aufstellung von Spektralformeln, welche das Beobachtungsmaterial in übersichtlicher und für weitere Schlüsse geeigneter Form zusammenfassen, stützen wir uns, statt auf die ν selbst, auf die $\Delta\nu$. Zwar sind die ν prozentisch genauer bekannt, wie die $\Delta\nu$. Indessen setzen sich die ν aus zwei Termen zusammen und enthalten daher, auch bei Wasserstoffähnlichkeit, mindestens vier Konstante, nämlich für jeden Term eine Kernladungskonstante ($k, l, m \dots$ in Gl. (4) § 1) und einen Nenner ($a, b, c \dots$ ebenda). Die gleichzeitige Berechnung von vier solchen Konstanten aus den Wellenlängen einer Serie wäre sehr ungenau und das bisher stets angewandte Verfahren, die Kernladungen in beiden Termen gleichzusetzen (vgl. § 1 unter 8) ist nicht gerechtfertigt. Dagegen sind die $\Delta\nu$ nur durch einen Term bestimmt, der die fragliche Multiplizität hervorbringt, und hängen daher nur von zwei Konstanten ab, die sich auf graphischem Wege einfach sondern lassen. Die Voranstellung der $\Delta\nu$ gestattet also, den einzelnen Serienterm zu isolieren; sie ist auch unabhängig von dem Kombinationsprinzip, nach dem sich zwei Terme zu einer Schwingungszahl zusammensetzen oder, was dasselbe ist, von der Bohrschen Frequenzbedingung (II) in Teil I, § 3.

Bei der rechnerischen Verwertung der $\Delta\nu$ werden wir unsere Formeln für die wasserstoffähnlichen Multiplizitäten anwenden, wir werden also voraussetzen, daß der betr. Term selbst wasserstoffähnlich ist. Diese Voraussetzung, die im

allgemeinen nicht zuzutreffen braucht, kontrolliert sich von selbst durch das Schlußresultat: wenn der zu berechnende Termnenner ($a, b, c \dots$ in Gl. (4), § 1) ganzzahlig ausfällt, war unsere Voraussetzung berechtigt.

Bei der Untersuchung und Isolierung des L -Terms auf Grund der L -Doublets oder der mit ihnen gleichen K -Doublets legen wir also Gl. (10), § 2 zugrunde. Indem wir daselbst 2^2 durch den noch unbestimmt gelassenen Termnenner b^2 ersetzen, schreiben wir diese Gleichung so:

$$(14) \quad \frac{\Delta \nu}{N} = \frac{\alpha^2 (Z-l)^4}{b^4} \left(1 + \frac{5}{2} \alpha^2 \frac{(Z-l)^2}{b^2} + \frac{53}{8} \alpha^4 \frac{(Z-l)^4}{b^4} \right).$$

Zu den höheren Relativitätskorrekturen, den Gliedern mit α^2 und α^4 in der Klammer, ist zu bemerken, daß sie nur für hohe Ordnungszahlen Z ins Gewicht fallen. Sieht man von ihnen zunächst ab, so erhielte man direkt

$$(14a) \quad \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}} = \frac{(Z-l)^2}{b^2},$$

d. h. man hätte den L -Term unmittelbar gefunden in der Form

$$(14b) \quad L = \sqrt{\frac{N \Delta \nu}{\alpha^2}}.$$

Im allgemeinen ist aber diese Näherung nicht ausreichend. Bei Berücksichtigung der höheren Korrektionsglieder ist es allerdings mißlich, daß die Zahlenkoeffizienten $5/2$ und $53/8$ derselben bereits unter Benutzung des Wertes $b=2$ erhalten sind. Da aber die fraglichen Glieder Korrektionsglieder sind und der Wert $b=2$ durch die Rechnung selbst mit großer Schärfe bestätigt werden wird, ist diese teilweise Vorwegnahme des Resultates erlaubt. Aus (14) folgt dann

$$(15) \quad \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}} = \frac{(Z-l)^2}{b^2} \left(1 + \frac{5}{4} \alpha^2 \frac{(Z-l)^2}{b^2} + \frac{81}{32} \alpha^4 \frac{(Z-l)^4}{b^4} \right),$$

und weiter, durch Elimination von α^2 aus (14) und (15),

$$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}} - \frac{5}{4} \frac{\Delta \nu}{N} = \frac{(Z-l)^2}{b^2} \left(1 - \frac{19}{32} \alpha^4 \frac{(Z-l)^4}{b^4} \right).$$

Indem man das rechts verbleibende Korrektionsglied aus Gl. (14a) entnimmt, erhält man

$$(16) \quad \frac{(Z-l)^2}{b^3} = \left(\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}} - \frac{5}{4} \frac{\Delta\nu}{N} \right) \left(1 + \frac{19}{32} \alpha^2 \frac{\Delta\nu}{N} \right).$$

Damit ist auch der Serienterm L gefunden; er ergibt sich nach (10) und (14) einschließlich der erforderlichen Relativitätskorrekturen zu

$$(17) \quad \frac{L}{N} = \frac{(Z-l)^2}{b^3} + \frac{1}{4} \frac{\Delta\nu}{N}.$$

Tabelle 7.

Z	$\frac{\Delta\nu}{N}$	$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}}$	$\left(\frac{Z-l}{b} \right)^2$	$\frac{Z-l}{b}$	$\frac{L}{N}$
92 U	277,5	2289	1959	44,3	2014
90 Th	249,8	2171	1874	43,3	1924
83 Bi	169,2	1787	1584	39,8	1619
82 Pb	157,8	1726	1537	39,2	1570
81 Tl	151,1	1690	1508	38,8	1540
80 Hg	141,4	1635	1464	38,3	1494
79 Au	134,1	1591	1429	37,8	1458
78 Pt	124,8	1535	1384	37,2	1410
77 Ir	118,4	1496	1353	36,8	1379
76 Os	111,6	1451	1317	36,3	1341
74 W	97,8	1358	1240	35,2	1261
73 Ta	91,7	1316	1204	34,7	1224
71 Cp	80,2	1230	1133	33,7	1151
70 Ad	75,5	1194	1103	33,2	1120
68 Er	65,7	1114	1034	32,2	1048
67 Ho	62,5	1086	1010	31,8	1024
66 Dy	57,9	1045	975	31,2	987
65 Tb	53,7	1006	941	30,7	953
64 Gd	49,4	965	904	30,1	915
63 Eu	46,2	934	878	29,7	889
62 Sa	44,0	911	857	29,3	867
60 Nd	37,9	845	799	28,3	807
59 Pr	35,2	815	772	27,8	780
58 Ce	32,2	779	740	27,2	747
57 La	29,6	748	712	26,7	718
56 Ba	27,5	720	687	26,2	693
55 Cs	25,3	691	660	25,7	666
53 J	21,6	638	611	24,7	616
52 Te	20,0	614	589	24,3	594
51 Sb	18,2	586	563	23,7	568
50 Sn	16,7	561	540	23,2	544
49 In	15,2	536	517	22,7	521
48 Cd	14,1	516	498	22,3	502
47 Ag	12,8	491	475	21,8	478
46 Pd	11,6	468	453	21,3	456

Die Rechnung ist in Tab. 7 zusammengestellt. Die erste Reihe enthält die Werte von $\Delta\nu/N$, wie sie sich als arithmetisches

Mittel aus den Werten $\beta - \alpha'$, $\delta - \gamma$, $\eta - \varepsilon$ in Tab. 3 ergeben (resp. als arithmetisches Mittel aus $\beta - \alpha'$ und $\delta - \gamma$, wo $\eta - \varepsilon$ nicht verfügbar ist). Die zweite Reihe stellt die Werte von

$$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{A\nu}{N}}$$

zusammen, und zwar für $\alpha^2 = 5,30 \cdot 10^{-5}$, welchen Wert wir in II, § 12 als den mutmaßlich genauesten Wert unserer Feinstrukturkonstanten ermittelten. Aus der ersten und zweiten Reihe sind nach (16) in der dritten Reihe die Werte von $(Z-l)^2/b^2$ berechnet; in der fünften Reihe ist der durch N dividierte L -Term nach (17) eingetragen.

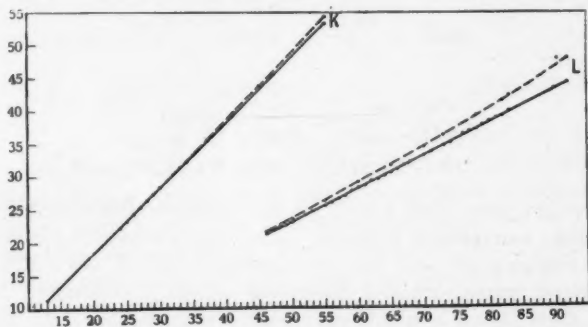


Fig. 5.

Die Werte von $(Z-l)/b$ werden durch Fig. 5 veranschaulicht. Sie liegen mit größter Schärfe auf einer Geraden. Die Gerade ist so gezeichnet, daß etwa ebensoviel Punkte hart über, wie hart unter der Geraden liegen. In dem ganzen Intervall von $Z = 46$ bis $Z = 92$ ist nicht die Spur einer systematischen Krümmung zu bemerken. Hierin unterscheidet sich unsere Darstellung des Serienterms erheblich von der von Moseley eingeführten und von Siegbahn u. a. befolgten Darstellung der Wurzel aus der Schwingungszahl, welche, wie besonders von Friman betont, bei den meisten Linien nur in roher Näherung gerade verläuft. Auch unsere Darstellung würde krumm verlaufen, wenn wir die Relativitätskorrekturen nicht berücksichtigen würden. Nach Gleichung (14a) wäre in dieser Näherung $(Z-l)/b$ direkt gleich den in unserer zweiten

Reihe von Tab. 7 stehenden Zahlen. Diese ungenügende Näherung ist in Fig. 5 ebenfalls verzeichnet, vgl. die obere Kurve, die deutlich eine nach unten konvexe Krümmung zeigt. Die Notwendigkeit auch der höheren Relativitätskorrekturen wird durch die verhältnismäßig starke Abweichung dieser Kurve von der zuerst gezeichneten Geraden deutlich gemacht.

Wichtiger als der geradlinige Verlauf ist indessen für uns die quantitative Lage der Geraden. Aus einer Figur größeren Maßstabes ergaben sich für den Endpunkt $Z = 92$ und Anfangspunkt $Z = 46$ als zugehörige Ordinaten der Geraden 44,25 und 21,25; daher

$$44,25 = \frac{92 - l}{b}, \quad 21,25 = \frac{46 - l}{b},$$

also

$$b = \frac{92 - 46}{44,25 - 21,25} = \frac{46}{23,00} = 2,000,$$

$$l = 92 - 2 \cdot 44,25 = 46 - 2 \cdot 21,25 = 3,5.$$

Durch den Wert $b = 2$ ist die Wasserstoffähnlichkeit des L -Terms zwangsläufig bewiesen. Alle vorangehenden Rechnungen und Schlüsse, die auf die Wasserstoffähnlichkeit des L -Terms aufgebaut waren, erhalten damit ein solides Fundament. Daß der Wert $l = 3,5$ nicht ganzzahlig herauskommt, ist nach § 1, Nr. 8, überraschend. Wie dieses am Modell zu erklären ist, bleibt offen.

Wir wollen uns über die Genauigkeit der gefundenen Werte b und l orientieren, und zwar zunächst in Abhängigkeit von dem gewählten Werte $\alpha^2 = 5,90 \cdot 10^{-5}$. Nach II, § 12, Gl. (53), beträgt die äußerste Unsicherheit bei der Wahl von α :

$$\frac{\delta \alpha}{\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\delta \alpha^2}{\alpha^2} = \pm 0,004.$$

Welchen Einfluß hat diese Unsicherheit auf die Berechnung von b und l ? Aus Gl. (16) folgt, wenn wir die kleine Korrektur mit α^2 vernachlässigen und α bei festgehaltenen Beobachtungswerten $\Delta \nu$ variieren:

$$\frac{2}{b} \frac{Z - l}{b} \left(\delta l + \frac{Z - l}{b} \delta b \right) = \frac{\delta \alpha}{\alpha^2} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}}.$$

Wir rechnen z. B. mit $Z = 92$ und $Z = 46$ und entnehmen die zugehörigen Werte von

$$\frac{Z-l}{b}$$

und von

$$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}}$$

aus Tab. 7. Dann ergibt sich

$$Z = 92 \dots \delta l + 44,3 \delta b = \frac{\delta \alpha}{\alpha} \cdot 51,7,$$

$$Z = 46 \dots \delta l + 21,3 \delta b = \frac{\delta \alpha}{\alpha} \cdot 22,0,$$

und hieraus

$$(18) \quad \delta b = \frac{\delta \alpha}{\alpha} \cdot 1,3 = \pm 0,005, \quad \delta l = -\frac{\delta \alpha}{\alpha} \cdot 5,4 = \mp 0,02.$$

Der Wert von b ist also gegen eine Änderung von α nur sehr wenig empfindlich; selbst bei den recht weit gegriffenen Ungenauigkeitsgrenzen von α behält b merklich seinen ganzzahligen Wert 2 bei. Die Wasserstoffähnlichkeit des L -Terms ist also aufs beste gesichert. Empfindlicher ist die Konstante l . Indessen reicht die äußerste mögliche Unsicherheit $\mp 0,02$ nicht hin, um den gefundenen Wert $l = 3,5$ ganzzahlig zu machen. Die Nicht-Ganzzahligkeit der Kernladungscharakteristik l muß daher ebenfalls von hieraus als sicher angesehen werden.

Andererseits kann man fragen, welchen Einfluß die in $\Delta\nu$ vorhandenen Beobachtungsfehler auf b und l haben. Unsystematische Beobachtungsfehler werden offenbar durch die Konstruktion unserer Geraden von selbst eliminiert. Systematische Fehler, z. B. in der Gitterkonstante des Meßkristalles, würden dagegen die Gerade verschieben. Umgekehrt kann man vielleicht die Genauigkeit, mit der der Wert $b = 2$ herauskommt, als Kriterium für das Fehlen systematischer Fehler ansehen.

Es wurde auch vergleichsweise versucht, den L -Term aus den K -Doublets zu berechnen, d. h. aus den $\Delta\nu$ der Linien K_α und K'_α . Da diese $\Delta\nu$ nur verhältnismäßig ungenau bekannt sind, wird auch dem so gewonnenen L -Term nur eine geringe Genauigkeit zukommen. Es ergab sich, wenn man

$b = 2$ als gesichert auf diese Rechnung übertrug, für die Kernladungscharakteristik etwa $l = 3,0$. Natürlich müssen wir den früheren Wert $l = 3,5$ als den genaueren bevorzugen.

§ 6. Isolierung des K -Terms mittels des L -Terms.

Nach dem Schema (5) in § 1 stellt sich die stärkste Linie K_α der K -Serie so dar:

$$\nu = K - L.$$

Wir können also, nachdem wir den L -Term berechnet haben, auch den K -Term isolieren, nach der Formel

$$(19) \quad K = \nu + L.$$

Nach Gl. (4) in § 1 wäre ohne Rücksicht auf die Relativitätskorrektur zu setzen

$$\frac{K}{N} = \frac{(Z - k)^2}{a^2};$$

genauer ist nach § 2, wenn wir dort in Gl. (10) für L (Kreisbahn) ersetzen l durch k und 2^2 durch a^2 :

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{K}{N} = \\ \frac{(Z - k)^2}{a^2} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{(Z - k)^2}{a^2} + \frac{\alpha^4}{8} \frac{(Z - k)^4}{a^4} + \frac{5\alpha^6}{64} \frac{(Z - k)^6}{a^6} \right) \end{array} \right.$$

Bildet man hiernach

$$\frac{K}{N} - \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{K}{N} \right)^2,$$

so heben sich in der Differenz die Korrektionsglieder mit α^2 , α^4 , α^6 gerade heraus, und man erhält genau

$$(21) \quad \frac{(Z - k)^2}{a^2} = \frac{K}{N} \left(1 - \frac{\alpha^2}{4} \frac{K}{N} \right).$$

Die Ausführung der Rechnung zeigt Tab. 8. Die erste Reihe enthält diejenigen Elemente $Z = 55$ Cs bis $Z = 24$ Cr, für welche Messungen der K_α -Linie von Siegbahn vorliegen. Zur Ergänzung haben wir in der letzten Zeile hinzugefügt (als bisher bekannte weichste K_α -Linie) $Z = 13$ Al, von Moseley. Die zweite Reihe gibt die durch N dividierten gemessenen Schwingungszahlen der K_α -Linie. Die dritte Reihe enthält den L -Term, und zwar für das betreffende Z berechnet nach (17);

Tabelle 8.

Z	$\frac{\nu}{N}$	$\frac{L}{N}$	$\frac{K}{N}$	$\left(\frac{Z-k}{a}\right)^2$	$\frac{Z-k}{a}$
55 Cs	2290,9	668,9	2959,8	2843,8	53,3
45 Rh	1482,6	433,1	1915,7	1867,1	43,2
41 Nb	1217,3	353,2	1570,5	1537,8	39,2
38 Sr	1046,8	298,8	1345,6	1321,6	36,4
37 Rb	988,9	281,6	1270,5	1249,1	35,3
35 Br	880,9	248,9	1129,8	1112,9	33,4
34 Se	825,9	233,3	1059,2	1044,3	32,3
33 As	779,3	218,2	997,5	984,3	31,4
32 Ge	725,4	203,6	929,0	917,6	30,3
30 Zn	636,3	176,0	812,3	803,5	28,4
29 Cu	592,4	162,9	755,3	747,7	27,4
28 Ni	551,6	150,4	702,0	695,5	26,4
27 Ko	511,9	138,4	650,3	644,7	25,4
26 Fe	472,9	126,8	599,7	594,9	24,4
25 Mn	435,6	115,8	551,4	547,4	23,4
24 Cr	399,2	105,3	504,5	501,1	22,4
13 Al	109,0	22,6	131,6	131,4	11,5

diese L -Werte sind also Extrapolationen der in Tab. 7 für höhere Z angegebenen L -Terme (nur für $Z = 55$, Cs hätten wir L direkt aus Tab. 7 entnehmen können). Die Extrapolation ist ganz unbedenklich, da die Genauigkeit unserer L -Geraden in Fig. 5, und daher auch die unseres L -Terms, außerordentlich groß ist. Die vierte Reihe stellt als Summe der beiden vorhergehenden Reihen nach (19) den K -Term dar. In der fünften Reihe ist nach Gl. (21) die Größe $(Z-k)^2/a^2$ berechnet, in der sechsten $(Z-k)/a$.

Für die graphische Darstellung der letzteren Werte verweisen wir auf die frühere Fig. 5. Auch die Werte von $(Z-k)/a$ liegen mit größter Schärfe auf einer Geraden.

Zum Vergleich ist in der anschließenden gestrichelten Kurve der Wert von $\sqrt{K/N}$ aufgetragen. In der Abweichung dieser Kurve von der Geraden, die sich natürlich besonders bei höheren Werten von Z geltend macht, erkennen wir die Wichtigkeit der Relativitätskorrekturen in den Gleichungen (20) und (21). Noch viel weniger geradlinig würde natürlich die von Moseley eingeführte Darstellung von $\sqrt{\nu}$ als Funktion von Z bei höheren Werten von Z verlaufen.

Die regelmäßige Zunahme der Zahlen in der letzten Reihe der Tab. 8 um je eine Einheit für jeden Zuwachs von Z um

eine Einheit, zeigt unmittelbar, daß a sehr genau gleich 1 ist. Als Wert von k ergibt sich im Durchschnitt der Differenzen von Z und $(Z-k)/a$ (erste und letzte Reihe der Tab. 8)

$$k = 1,64.$$

Die Wasserstoffähnlichkeit des K -Terms, die wir in § 1 nach den allgemeinen Ergebnissen von Moseley voraussetzten, ist hiernach unabhängig und zwangsläufig bestätigt. Der Wert $a = 1$ verbürgt insbesondere die Einfachheit des K -Terms.

Über die Genauigkeit der Werte von a und k orientiert eine Rechnung analog derjenigen vom Ende des vorigen Paragraphen. Nehmen wir die Schwingungszahl ν der K_α -Linie als genau richtig oder wenigstens nicht als systematisch unrichtig an (unsystematische Fehler würden sich bei unserer graphischen Darstellung ohnehin herausmitteln), so wird nach (19)

$$\delta K = \delta L.$$

Nach (21) und (17) ist aber, bei Vernachlässigung der Korrektionsglieder,

$$\frac{\delta K}{N} = -\frac{2}{a} \frac{Z-k}{a} \left(\delta k + \frac{Z-k}{a} \delta a \right),$$

$$\frac{\delta L}{N} = -\frac{2}{b} \frac{Z-l}{b} \left(\delta l + \frac{Z-l}{b} \delta b \right),$$

also mit $a = 1$, $b = 2$

$$\delta k + \frac{Z-k}{a} \delta a = \frac{1}{4} \frac{Z-l}{Z-k} \left(\delta l + \frac{Z-l}{b} \delta b \right);$$

hieraus folgt mit der in (18) angegebenen äußersten Unsicherheit von δl und δb

$$\text{für } Z = 55 \dots \delta k + 53,3 \delta a = \pm 0,027,$$

$$\text{für } Z = 24 \dots \delta k + 22,4 \delta a = \pm 0,007,$$

$$(22) \quad \delta a = \pm 0,0006, \quad \delta k = \mp 0,007.$$

Der Wert $a = 1$ ist also außerordentlich sicher und wird durch einen Fehler in der Feinstrukturkonstanten nur wenig beeinflusst. Etwas empfindlicher ist der Wert $k = 1,6$. Der von Moseley angenommene Wert $k = 1$ ist auszuschließen, es sei denn, daß die Beobachtungen durch systematische Fehler (z. B. in der Gitterkonstanten) entstellt sind.

§ 7. Berechnung der M -, N -, O -, P -Terme.

Nachdem wir den ersten Term der K - und L -Serie isoliert haben, können wir aus den Schwingungszahlen von K_β , K_γ einerseits, von L_α , L_β , ... andererseits auch die zweiten Terme der K - und L -Serie berechnen. Wir bezeichnen dieselben in der Reihenfolge der abnehmenden Größe bzw. mit M , N , ..., müssen dabei aber, je nach dem Ursprung aus der K - oder L -Serie, M_K von M_L usw. unterscheiden. M_K wäre der zweite Term von K_β , ebenso N_K der zweite Term von K_γ , dagegen M_L der zweite Term der weichsten L -Linie, d. i. der Siegbahn'schen Linie l , unserer L_ϵ ; der zweite Term von L_α wäre dementsprechend mit N_L usw. zu bezeichnen. *Es ist die Frage, ob diese verschiedenen Terme ebenso wie der K - und L -Term wasserstoffähnlich ausfallen und ob zwischen ihnen Beziehungen bestehen, wie sie nach dem Kombinationsprinzip erwartet werden können und (vgl. § 1) tatsächlich vermutet worden sind.* Wir werden zeigen, daß beide Fragen zu verneinen sind.

Wir beginnen mit dem zweiten Term M_K von K_β . Definitionsgemäß ist

$$M_K = K - \nu_\beta.$$

Denken wir uns diese Gleichung mit dem Rydbergschen N dividiert, so können wir das erste Glied rechts aus Tab. 8, das zweite Glied direkt aus den Messungen entnehmen. Dabei bevorzugen wir wieder die Messungen von Siegbahn und seinen Mitarbeitern vor denen von Moseley u. a. Bei der weiteren Verwertung von M werden wir uns darauf beschränken, im Sinne von § 1, Gl. (4), zu setzen:

$$(23) \quad \frac{M_K}{N} = \frac{(Z - m)^2}{c^2},$$

ohne Hinzufügung von Relativitätskorrekturen. In der Tat sind letztere nur bei wasserstoffähnlichen Termen theoretisch vorauszuberechnen; ihre Übertragung auf wasserstoffunähnliche Terme wäre wertlos.

Wir ziehen aus (23) die Wurzel und stellen diese in Fig. 6 zur Abszisse Z dar. Der Verlauf der Punkte ist geradlinig, aber nicht wasserstoffähnlich. Es ergibt sich nämlich

$$c = 2,78.$$

Wegen der Geradlinigkeit kann man mit ziemlicher Sicherheit zu größeren Werten von Z extrapolieren. Dies ist in Fig. 6 durch die punktierte Verlängerung angedeutet.

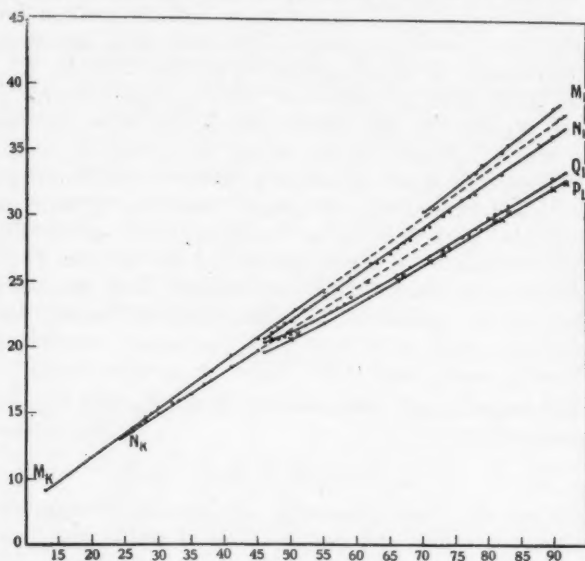


Fig. 6.

Ebenso läßt sich aus K_γ ein N -Term ermitteln, mittels der Gleichungen

$$N_K = K - \nu_\gamma, \quad \frac{N_K}{N} = \frac{(Z-n)^2}{d^2}.$$

Die Verbindungslinie der Punkte $(Z-n)/d$ in Fig. 6 ist ebenfalls geradlinig und extrapolationsfähig; der Wert von d beträgt $d = 3,09$ und dürfte ebenfalls nicht als ganzzahlig anzusprechen sein.

In gleicher Weise wird aus dem früheren L -Term und den Schwingungszahlen von L_ϵ (bzw. l), L_a , L_γ und L_z der zweite Term dieser Linien berechnet, welcher nach obiger Verabredung zu bezeichnen ist mit

$$M_L, \quad N_L, \quad O_L, \quad P_L.$$

Z. B. ist

$$\begin{aligned} M_L &= L - v_e, & N_L &= L - v_a, \dots \\ \frac{M_L}{N} &= \frac{(Z - m)^2}{e^2}, & \frac{N_L}{N} &= \frac{(Z - n)^2}{d^2}, \dots \end{aligned}$$

Fig. 6 zeigt auch die graphische Darstellung der Wurzeln aus diesen vier Termen für solche Werte von Z , für die Siegbahnsche Messungen vorliegen. Der M - und N -Term verläuft in unserer Darstellung geradlinig, der O - und P -Term ist am unteren Ende des Beobachtungsintervalles gekrümmt. Keiner dieser Terme ist wasserstoffähnlich. Höchstens könnte man den M -Term wegen seines halbzahligen Charakters in gewissem Sinne als *heliumähnlich* bezeichnen. Man entnimmt nämlich aus der Figur

$$c = 2,50, \quad d = 2,84, \quad e = 3,25, \quad f = 3,83.$$

Die Berechnung von e und f mußte dabei wegen des gekrümmten Verlaufes aus dem oberen merklich geradlinigen Teil der Kurve bzw. aus der an diesen Teil gelegten Tangente gewonnen werden und ist deshalb erheblich ungenauer wie die der übrigen Werte.

Die Figur zeigt ferner, daß die Verlängerung von M_K zwischen M_L und N_L und die Verlängerung von N_K zwischen N_L und O_L hindurchgeht. Das heißt aber, daß wir keine der L -Linien nach dem Kombinationsprinzip aus den K -Linien ableiten können. Wäre z. B., wie es Kossel vermutete (vgl. § 1, Nr. 6),

$$(24) \quad L_a = K_\beta - K_a,$$

so würde gelten

$$L - N_L = K - M_K - K + L,$$

also

$$N_L = M_K.$$

Das aber würde heißen: Es müßte in Fig. 6 die Verlängerung des M -Terms links mit dem N -Term rechts zusammenfallen, was nicht zutrifft. Oder man könnte erwarten, daß die weichste Linie der L -Serie, die L -Linie von Siegbahn, durch Kombination von K_β und K_a entstände:

$$(24a) \quad L_e = K_\beta - K_a.$$

Dann aber müßte gelten

$$L - M_L = K - M_K - K + L, \quad M_L = M_K,$$

d. h. die Verlängerung des M -Terms links müßte in den M -Term rechts übergehen, was ebensowenig zutrifft. Man sieht gleichzeitig aus Fig. 6, daß auch die Kombination K_γ und K_α keine L -Linie liefert.

Wir müssen uns also damit begnügen, die aus Fig. 6 (bzw. aus einer entsprechenden Figur größeren Maßstabes) zu entnehmenden Darstellungen der verschiedenen Terme in Tab. 9 rein empirisch zusammenzustellen. Die erste Reihe gibt die Bezeichnung des Terms, die zweite seine Größe nach Division mit N und zeigt also im Zähler die Kernladungscharakteristik, im Nenner die Abweichung von der Wasserstoffähnlichkeit. Die Nenner dürften recht sicher sein, außer bei dem O - und P -Term (wegen ihrer Nichtgeradlinigkeit in Fig. 6); die Kernladungskonstanten im Zähler sind viel ungenauer bekannt, wie schon beim K - und L -Term hervorgehoben. Insbesondere wird man die negativen Kernladungscharakteristiken, die modellmäßig kaum zu verstehen sind, in Zweifel ziehen dürfen (vgl. die Terme N_K , O_L , P_L). Die Darstellung des K - und L -Terms in der Tabelle ist unvollständig, da hier die Relativitätskorrekturen verschiedener Ordnung unterdrückt wurden, die beim K - und L -Term gesichert und wesentlich sind. Die letzte Reihe der Tabelle endlich enthält Bemerkungen über den Ursprung und die Art der Isolierung des betreffenden Termes.

Tabelle 9.

K	$\frac{(Z - 1,6)^2}{1^2}$	Aus K_α und dem K -Term.
L	$\frac{(Z - 3,5)^2}{2^2}$	Aus dem L -Dublett.
M_K	$\frac{(Z - 1,4)^2}{2,78^2}$	Aus K_β und dem K -Term.
N_K	$\frac{(Z + 0,7)^2}{3,09^2}$	Aus K_γ und dem K -Term.
M_L	$\frac{(Z - 7,0)^2}{2,50^2}$	Aus $L_\alpha = l$ und dem L -Term.
N_L	$\frac{(Z - 1,7)^2}{2,84^2}$	Aus L_α und dem L -Term.
O_L	$\frac{(Z + 1,2)^2}{3,25^2}$	Aus L_γ und dem L -Term.
P_L	$\frac{(Z + 0,6)^2}{3,33^2}$	Aus L_ζ und dem L -Term.

Fragen wir uns nun, was durch diese Formeln geleistet wird. Wir können sagen: Durch die fünf L -Terme L , M_L , N_L , O_L , P_L werden die in Tab. 2 aufgeführten acht L -Linien α , β , γ , δ , ϵ , η , ζ , ϑ nach dem dort gegebenen Schema für das ganze Beobachtungsgebiet genau wiedergegeben. In der Tat sind ja die Terme M_L , N_L , O_L , P_L so bestimmt, daß die Linien ϵ , α , γ , ζ richtig herauskommen; außerdem ist der L -Term so berechnet, daß er zusammen mit dem L' -Term die Dublettendifferenz richtig wiedergibt, womit auch die richtige Schwingungszahl der Linien η , β , δ , ϑ gewährleistet ist. Andererseits ist durch die Wahl von K , M_K , N_K dafür gesorgt, daß die drei Linien α , β , γ der K -Serie richtig dargestellt werden, wobei dann auch der Satellit K'_α wegen der Natur des L -Terms die richtige Lage erhält. Die Genauigkeit der Wiedergabe ist vollständig in dem Maße, als die Beobachtungspunkte in unseren Figuren genau auf den betreffenden Geraden liegen. Abgesehen von den unteren gekrümmten Teilen der Linien für O_L und P_L ist also kein systematischer Fehler in unserer Darstellung enthalten, und die unsystematischen Fehler halten sich etwa innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit. Da es sich bei den dargestellten Linien um eine sehr große Zahl von Einzelmessungen handelt, und da andererseits in der vorangehenden Tabelle nur wenige empirische Parameter — die Kernladungen und die nicht-ganzzahligen Nenner — vorkommen, so ist der Ertrag jedenfalls bemerkenswert.

Wir wollen andererseits betonen, was unsere Darstellung nicht geleistet hat: die formelmäßige Wiedergabe der beiden A -Dubletts $\nu\varphi$, $\chi\psi$ und des Satelliten α' von L_α . Bei dem A -Term liegt die Schwierigkeit darin, daß sein Dublett nicht wasserstoffähnlich sein kann; es müßte sonst im wesentlichen, d. h. bis auf eine etwa modifizierte Kernladung, mit dem L -Dublett übereinstimmen. Wir kennen daher bis auf weiteres keine rationelle Berechnung des A -Dubletts, und keine Möglichkeit, mittels des A -Dubletts den A -Term zu isolieren. Infolgedessen können wir die Linien $\nu\varphi$, $\chi\psi$ einstweilen nicht in Terme zerlegen. Umgekehrt war bei den Linien der eigentlichen L -Serie die Wasserstoffähnlichkeit des L -Dubletts derjenige Punkt, an dem wir den Hebel zur Gewinnung der einzelnen Terme einsetzen konnten.

Ähnlich liegt die Sache bei dem Satelliten α' . Auch dieser war nicht wasserstoffähnlich (vgl. den Anfang von § 4) und kann es nach dem nicht-ganzzahligen Nenner des N -Terms auch nicht sein.

Immerhin läßt sich eine Bemerkung auch über die nicht-wasserstoffähnlichen Terme im Anschluß an Fig. 2 machen. Nach dieser war die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ für die Linienpaare $\nu\varphi$, $\chi\psi$ sowie für $\alpha\alpha'$ konstant (unabhängig von Z). Denken wir uns nun den A -Term, nach Analogie des L -Terms aber mit nicht-ganzzahligem Nenner und abgeänderter Kernladung, dargestellt durch

$$A = N \frac{(Z-l)^2}{b^3}$$

und den A' -Term durch

$$A' = N \frac{(Z-l)^2}{(b-\Delta b)^3},$$

so wird, bis auf höhere Potenzen von Δb ,

$$(25) \quad \Delta A = A' - A = 2N \frac{(Z-l)^2}{b^3} \Delta b.$$

Die Wellenlängen λ , λ' der beiden Linien, die das A -Dublett bilden, können wir näherungsweise, wenn wir die Kernladung im zweiten und ersten Term als gleich annehmen, proportional mit $(Z-l)^{-2}$ ansetzen. Wegen der Konstanz von $\Delta\lambda$ wird also

$$(26) \quad \Delta A = \frac{\Delta\lambda}{\lambda\lambda'} \text{ proportional } (Z-l)^4.$$

Durch Vergleich von (25) und (26) schließt man:

$$\Delta b \text{ proportional } (Z-l)^2,$$

oder angenähert, da $l \ll Z$ ist:

$$\Delta b \text{ proportional } Z^2.$$

Dies erinnert an eine bekannte Regel aus dem Gebiete der sichtbaren Spektren: die in Schwingungszahlen gemessenen Dublettabstände nehmen bei verwandten Elementen mit dem Quadrate des Atomgewichtes oder, wie man heutzutage lieber sagen wird, mit dem Quadrate der Atomzahl Z zu. Die Dublettabstände sichtbarer Spektren können andererseits eben-

falls durch Gl. (25) dargestellt werden, nur daß hier $Z-l$ durchweg den gleichen Wert 1 hat. Die besagte Regel verlangt also auch hier angenähert:

$$\Delta b \text{ proportional } Z^2.$$

§ 8. Zweifel am Kombinationsprinzip. Die Siegbahnsche M -Serie und die Wagnerschen Absorptionsgrenzen.

Im vorigen Paragraphen ergab sich wider Erwarten, daß die zweiten, nicht-wasserstoffähnlichen Terme der K - und L -Serie nichts miteinander zu tun haben oder, anders ausgedrückt, daß das Kombinationsprinzip nicht dazu dienen kann, um aus den Linien der K -Serie solche der L -Serie abzuleiten [vgl. Gl. (24) und (24a)]. Das gleiche negative Resultat ergibt sich bezüglich der von Siegbahn¹⁾ gemessenen M -Serie der Schwermetalle und ihres Verhältnisses zur L -Serie: *Es ist nicht möglich, insbesondere die beiden stärksten Linien M_α , M_β der M -Serie durch Kombination irgend welcher L -Linien zu erhalten.*

Dieses Ergebnis ist hier um so überzeugender, als es *ohne jede Extrapolation* zustande kommt, auf Grund von Messungen derselben Beobachter an demselben Material. Auch liegt die Fehlergrenze der Beobachtung weit unterhalb der Differenzen zwischen Rechnung und Messung.

* Zum Beweise betrachte man Tab. 10: Die ersten vier Reihen geben die Werte von ν/N nach den Siegbahnschen Messungen für die am Kopf stehende Siegbahnsche Linienbezeichnung in der M -Serie (α , β stark, alle übrigen Linien teils nicht, teils nur schwach vorhanden). Die letzten drei Reihen enthalten alle Differenzen von ν/N , die sich aus Linien der L -Serie mit gemeinsamem ersten Term bilden lassen und die ihrer Größe nach in den Bereich der M -Serie hineinpassen könnten.

Am nächsten liegt es, die beiden starken Linien der L -Serie γ und a zu kombinieren. Wir wissen aber aus § 3, daß die charakteristische Dublettdifferenz $\Delta \nu_L$ nicht zwischen

1) M. Siegbahn, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1916. p. 278.

Tabelle 10.

	α	β	γ_1 γ_2	δ_1 δ_2 (s)	$\alpha' - \varepsilon$ $\gamma - \varepsilon$	$\gamma - \alpha'$ $\zeta - \alpha'$	$\chi - \nu =$ $\psi - \varphi$
92 Ur	233,5	245,3	— 262,0	271,0 274,2 —	133,6 350,7	217,1 269,1	311,3
90 Th	220,2	231,2	239,1 247,9	— —	124,6 327,7	203,1 248,1	—
83 Bi	178,2	185,9	192,9 —	199,8 201,1 (204,7)	98,5 263,4	164,9 197,0	220,9
82 Pb	171,0	178,8	— —	194,2 —	92,4 251,1	158,7 185,2	212,9
81 Tl	166,4	173,5	— —	188,9 (192,6)	92,1 247,9	155,8 182,8	205,3
79 Au	156,2	162,1	170,5 172,6	177,1 178,6 —	84,8 230,3	145,5 170,3	192,5

α und β , sondern zwischen α' und β gemessen wird, daß also nicht α , sondern α' mit γ den ersten Term, L , gemein hat, entsprechend den Formeln in § 7:

$$\gamma = L - O, \quad \alpha' = L - N.$$

In der Differenz hebt sich der L -Term heraus und wir erhalten

$$\gamma - \alpha' = N - O.$$

Diese Kombinationslinie ist, nach Ausweis unserer Tabelle, nicht unter den Linien der Siegbahnschen M -Serie enthalten; sie ist bei allen Elementen weicher als die weichste M -Linie. (Hätten wir α statt α' genommen, so hätten wir eine noch weichere Linie erhalten.)

Noch weicher fällt die Kombinationslinie $\alpha' - \varepsilon$ aus. Ihre Darstellung ergibt sich aus $\alpha' = L - N$, $\varepsilon = L - M$ zu $\alpha' - \varepsilon = M - N$. Dagegen ist die Kombinationslinie

$$\gamma - \varepsilon = M - O$$

durchweg härter als die härteste der Siegbahnschen M -Linien.

Lediglich die Kombinationslinie

$$\zeta - \alpha' = M - P$$

stimmt anscheinend gut mit einer der schwächeren Linien von Siegbahn überein. Doch könnte dieses vereinzelte Zusammenfallen auch ein Zufall sein. Die übrigen Linien der eigentlichen *L*-Serie mit gleichem ersten Term *L'* können keine neuen Kombinationen liefern, wegen der Gleichheit der *L*-Dublette. Z. B. ist

$$\delta - \beta = \gamma - \alpha' \text{ usw.}$$

Wir haben schließlich noch in der letzten Reihe der Tab. 10 zwei Linien kombiniert mit gleichem ersten *A*- bzw. *A'*-Term. Die (unter sich natürlich wiederum gleichen) Kombinationen $\chi - v$ und $\psi - \varphi$ erweisen sich aber als *härter* wie die *härtesten M-Linien*.

Wir müssen also feststellen, daß das Kombinationsprinzip bei Röntgenspektren gerade an der Stelle, wo es am genauesten nachgeprüft werden könnte, versagt.

Dies führt uns zurück zu den früheren Bemerkungen über die Bohrsche Frequenzbedingung in I, § 3. Im Gegensatz zu der Quantelung der Elektronenbahnen, die wir als experimentell und theoretisch gesichert ansehen, konnten wir den ganz andersartigen Quantenansatz in der Bohrschen Frequenzbedingung nicht als endgültig hinnehmen. Dieser Quantenansatz ist aber identisch mit dem Kombinationsprinzip. Sollte vielleicht auch im sichtbaren Gebiete das Kombinationsprinzip keine unbedingte Gültigkeit haben, im besonderen nicht für nicht-wasserstoffähnliche Terme? Führt man etwa nur solche Fälle als Bestätigungen des Kombinationsprinzipes an, wo die beobachteten Kombinationslinien genau mit den berechneten übereinstimmen, während man alle Fälle der Unstimmigkeit nicht mit dem Kombinationsprinzip in Verbindung bringt? Jedenfalls wird, wie H. Koenen in seinem Buch „Das Leuchten der Gase und Dämpfe“, §§ 67 ff. ausführt, von allen denkbaren Kombinationslinien nur ein kleiner Teil wirklich beobachtet.

Wir wenden uns schließlich zu einem Vergleich der von E. Wagner¹⁾ gemessenen *Absorptionsgrenzen* der Elemente

1) E. Wagner, Münchener Sitzungsberichte 1914. p. 329; 1915. p. 31; Ann. d. Phys. 46. p. 868. 1915.

in der *K*- und *L*-Serie mit den zugehörigen *K*- und *L*-Termen.

Auf die *K*-Absorptionsgrenzen bezieht sich Tab. 11. Die erste Reihe enthält die von Wagner gemessenen Wellenlängen λ_A , die zweite die mit *N* dividierten Schwingungszahlen unter der Rubrik ν_A/N . Die dritte Reihe gibt den *K*-Term aus Tab. 8; wo derselbe nicht direkt aus den Messungen ermittelt ist, konnte er leicht und sicher nach Gl. (21) berechnet werden.

Tabelle 11.

	λ_A	$\frac{\nu_A}{N}$	$\frac{K}{N}$	$\frac{K}{N} - \frac{\nu_A}{N}$
<i>Z</i> = 60 Nd	0,282	3235	3560	325
= 58 Ce	0,298	3060	3330	270
= 56 Ba	0,331	2760	3080	320
= 53 J	0,369	2475	2750	275
= 52 Te	0,383	2380	2640	260
= 51 Sb	0,405	2250	2530	280
= 50 Sn	0,425	2145	2430	285
= 48 Cd	0,468	1948	2230	282
= 47 Ag	0,490	1861	2120	259
= 46 Pd	0,513	1777	2030	253
= 35 Br	0,926	985	1130	145
= 29 Cu	1,386	658	755	97
= 28 Ni	1,502	607	702	95
= 26 Fe	1,759	518	600	82

Die Differenz in der letzten Reihe ist zweifellos reell und zeigt einen systematischen Gang (bei etwas übertriebener Genauigkeit der Rechnung). In der *K*-Serie fällt also *K*-Term und Absorptionsgrenze sicher nicht zusammen.

In der *L*-Serie sind Absorptionsgrenzen von Wagner nur für Pt und Au gemessen. Sehr bemerkenswert ist dabei, daß es zwei *L*-Absorptionsgrenzen gibt und daß ihre Schwingungsdifferenz übereinstimmt mit der Schwingungsdifferenz des betreffenden *L*-Dubletts, wie Wagner hervorhebt. Die Zugehörigkeit der Absorptionsgrenzen zur *L*-Serie und ihre Bedingtheit durch den *L*-Term steht also außer Zweifel; trotzdem findet auch hier keine numerische Gleichheit zwischen Absorptionsgrenze und *L*-Term statt. In Tab. 12 bedeutet *A* die erste

(weichere) Absorptionsgrenze; die zweite (härtere) A' kann nach der Beziehung

$$\nu_{A'} - \nu_A = L' - L = \Delta \nu_L$$

daraus berechnet werden.

Tabelle 12.

	λ_A	$\frac{\nu_A}{N}$	$\frac{L}{N}$	$\frac{L}{N} - \frac{\nu_A}{N}$
$Z = 79 \text{ Au}$	1,042	875	1458	583
$= 78 \text{ Pt}$	1,072	850	1410	560

Der Unterschied zwischen Term- und Absorptionsgrenze ist hier, absolut und prozentisch, noch viel größer als bei der K -Serie.

Wie auch Hr. Kossel gefunden hat und an anderer Stelle auseinandersetzen wird, erklärt sich dieser Unterschied modellmäßig folgendermaßen:

Nur in den innersten Teilen des Atoms, in denen sich die K - und L -Bahnen abspielen, herrscht das Coulombsche Feld der effektiven Kernladung E ; nach außen hin wird dasselbe abgeschirmt durch die peripheren Elektronen des Atoms, die wir uns grob alle auf einer Kugel vom Radius R angeordnet denken wollen. Es ist bequem, R formal auszudrücken durch die Ordnung x desjenigen Bohrschen Kreises, der den gleichen Radius R besitzt (wobei, da der Zusammenhang nur ein formaler ist, x nicht ganzzahlig zu sein braucht):

$$(27) \quad R = \frac{e^3 x^2}{2 c h N E}.$$

Der K - bzw. L -Term mißt die Arbeit, die erforderlich wäre, um ein Elektron aus der K - bzw. L -Bahn ins Unendliche zu entfernen, vorausgesetzt, daß das Coulombsche Feld sich bis ins Unendliche erstrecken würde:

$$(28) \quad \frac{K}{N} = \frac{(Z - k)^2}{1^2}, \quad \frac{L}{N} = \frac{(Z - l)^2}{2^2}.$$

Die wirkliche Abtrennungsarbeit, die durch die Absorptionsgrenzen ν_A gemessen wird, bedeutet aber die Arbeit, die

gegen das wirkliche Feld zu leisten ist, wobei das Elektron aus der *K*- bzw. *L*-Region nur bis jenseits der Kugel vom Radius *R* zu entfernen ist:

$$(29) \quad \begin{cases} \frac{\nu_{AK}}{N} = (Z - k)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{x^2} \right), \\ \frac{\nu_{AL}}{N} = (Z - l)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{x^2} \right). \end{cases}$$

Aus (28) und (29) erklärt sich der in Tab. 11 und 12 gefundene Unterschied zwischen Term und Absorptionsgrenze, insbesondere auch der prozentisch größere Unterschied bei der *L*-Serie wie bei der *K*-Serie:

$$(30) \quad \begin{cases} \frac{K}{N} - \frac{\nu_{AK}}{N} = \frac{(Z - k)^2}{x^2} = \frac{1}{x^2} \frac{K}{N}, \\ \frac{L}{N} - \frac{\nu_{AL}}{N} = \frac{(Z - l)^2}{x^2} = \frac{4}{x^2} \frac{L}{N}. \end{cases}$$

Gleichzeitig läßt sich *x* und *R* aus diesem Unterschied berechnen. Man findet aus (30) und (27) unter Ausschluß der (nach E. Wagner weniger guten) Messungen zwischen *Z* = 50 und *Z* = 60:

Tabelle 13.

<i>Z</i> = 26 Fe	28 Ni	29 Cu	35 Br	46 Pd	47 Ag
<i>x</i> = 2,71	2,72	2,78	2,79	2,87	2,88
<i>R</i> · 10 ³ = 0,16	0,15	0,15	0,12	0,10	0,10

<i>Z</i> = 48 Cd	78 Pt	79 Au
<i>x</i> = 2,89	3,17	3,17
<i>R</i> · 10 ³ = 0,09	0,07	0,07

Trägt man *x*² zur Abszisse *Z* auf, so liegen die erhaltenen Punkte merklich auf einer Geraden:

$$x^2 = AZ + B, \quad A = 1/20, \quad B = 6,$$

und zwar die *K*-Punkte auf derselben Geraden wie die *L*-Punkte.

Hieran schließen sich einige Bemerkungen, die für die Auffassung des Atommodelles wichtig sind.

1. Da x die Ausdehnung des ungestörten Coulombschen Feldes mißt, und da $x > 2$ gefunden wurde, liegt die K - und L -Region, für die die Bohrsche Ordnungszahl x gleich 1 oder 2 ist, noch ganz innerhalb des Coulombschen Feldes; diese Terme sind daher wasserstoffähnlich.

2. Der nächsthöhere wasserstoffähnliche Term, der der Bohrschen Ordnungszahl 3 entsprechen würde, würde bereits mit unserer Elektronenkugel kollidieren; die wirklichen M -, N -, O -, P -Terme sind daher wasserstoffunähnlich.

3. Der Radius R unserer Elektronenkugel ist von der Größenordnung 10^{-8} des Atomradius. Genauer gesagt ist jener kleiner als dieser, da dieser die äußere Grenze der peripheren Elektronenwolke bzw. ihrer Wirkungen darstellt, jener dagegen ihrer mittleren Lage entspricht.

4. Daß R mit zunehmendem Atomgewicht ein wenig abnimmt, erklärt sich aus der zunehmenden Anziehung der Kernladung. Von dem periodischen Verhalten des äußeren Atomradius ist bei unserem inneren oder „mittleren“ Radius R noch nichts zu bemerken.

5. Zwischen den sichtbaren Spektren und den Röntgenspektren besteht der allgemeine Unterschied, daß jene außerhalb der Elektronenwolke, diese innerhalb derselben erzeugt werden. Dabei sind beide um so wasserstoffähnlicher, je weiter der Ort ihrer Erzeugung von der Elektronenwolke abliegt. Deshalb bleibt bei den sichtbaren Spektren das Seriengesetz bis zu beliebig hohen Seriennummern gültig und sein Ausdruck wird um so einfacher, je höher die Seriennummer. Dagegen gelten bei den Röntgenspektren einfache Gesetze nur für die niedrigsten Zahlen 1 und 2 (K und L); für die höheren wird das Seriengesetz komplizierter in dem Maße wie die Bahn des betreffenden Termes in die Elektronenwolke hineingreift.

6. Bei den sichtbaren Spektren ist der Serienterm (als Seriennummer ∞) zugleich die Emissionsgrenze in der betreffenden Serie. Ein Analogon zu den charakteristischen Absorptionsgrenzen der Röntgenstrahlen fehlt hier. Bei den Röntgenspektren

ist der Serienterm von der Grenze der Emission verschieden, weil die höheren Emissionslinien nicht in dem einfachen Coulomb'schen Felde der Kernladung erzeugt werden, das den K - und L -Term bestimmt. Dagegen fällt hier, soweit man bisher beurteilen kann, die Grenze der Emissionslinien in jeder Serie mit der zugehörigen Absorptionsgrenze zusammen, entsprechend der wiederholt geäußerten Meinung von Wagner und Kossel.

Aus alledem ergibt sich die grundsätzliche Bedeutung der Absorptionsmessungen für die Auffassung des Strahlungsvorganges und für den Ausbau des Bohrschen Modelles.

Der Haupterfolg unserer Theorie in ihrer Anwendung auf Röntgenspektren bleibt die Zurückführung des L -Dubletts auf das Wasserstoffdublett und die Möglichkeit, von hier aus den L -Term voraussetzungslos zu isolieren. Ein wichtiges und sicheres empirisches Resultat, wenn auch kein unmittelbarer Ausfluß unserer Theorie, war sodann die Entwirrung der L -Serie durch die L - und A -Dubletts. An die Isolierung des L -Terms schloß sich die des K -, M -, N -, O -, P -Termes an. Daß sich hierbei der K - und L -Term, aber nicht die folgenden M -, N -, ...-Terme als wasserstoffähnlich ergeben, ist sehr befriedigend und weist darauf hin, daß in den mehr peripheren Teilen des Atoms, dem Ort, an dem sich die Vorgänge der M -, N -, ...-Terme abspielen, die Verhältnisse weniger einfach liegen wie in den mehr zentralen Teilen, wo die K - und L -Bahnen verlaufen. Wenig befriedigend sind die gebrochenen und zum Teil negativen Kernladungscharakteristiken, zu denen unsere Rechnung führt; daß sich dabei insbesondere bei dem K - und L -Term die betreffenden Zahlen k und l als vollständig unabhängig von der Ordnungszahl Z ergeben (und zwar bis herab zu den kleinsten Werten von Z , für welche noch Beobachtungen vorliegen), ist wiederum bedeutungsvoll für das Modell: man wird hieraus schließen dürfen, daß der innere Aufbau der Atome für alle Z oberhalb einer gewissen Grenze im wesentlichen der gleiche ist. Bemerkenswert ist auch, daß sich bisher im Gebiete der Röntgenspektren noch keine Andeutung des „periodischen“ Systems der Elemente gezeigt

hat. Offenbar sind nur die äußeren Teile des Atoms, in denen sich die optischen und chemischen Vorgänge abspielen, periodisch geartet; die inneren Teile, in denen diejenigen Elektronenbewegungen verlaufen, die zur Emission und Absorption von Röntgenstrahlen Anlaß geben, sind dagegen völlig einheitlich und linear-fortschreitend durch die Ordnungszahl des Elementes bestimmt.

(Eingegangen 5. Juli 1916.)

2. Zur Quantentheorie; von Paul S. Epstein.

§ 1. *Einleitung.* — Als letzte Arbeit von Karl Schwarzschild ist in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie eine Abhandlung von ihm über Quantentheorie erschienen.¹⁾ Der ganz unerwartet und allzu früh der Wissenschaft ent-rissene Gelehrte behandelt dort eine Klasse von Problemen, welche auch den Gegenstand einer Untersuchung des Verfassers bildeten.²⁾ Die vorliegende Mitteilung hat den Zweck, die äußerst knapp gehaltenen allgemeinen Ausführungen von Schwarzschild, welche eine sehr gründliche Kenntnis der Himmelsmechanik voraussetzen, weiteren physikalischen Kreisen zugänglich zu machen und zugleich das Verhältnis derselben zu unserer Arbeit zu beleuchten. Daran knüpfen wir einige Bemerkungen über die Anwendung dieser Methode auf Fälle (Zeemaneffekt), welche in unserer ersten Abhandlung nicht ausdrücklich erwähnt wurden.

Um den Vergleich der Schwarzschild'schen Behandlung mit der unserigen durchzuführen, haben wir drei Fragen zu beantworten: 1. Stimmen die von Schwarzschild aufgestellten Quantenbedingungen im allgemeinen Fall mit den unserigen überein? 2. Wie stellt sich unsere Theorie zu denjenigen Sonderfällen, welche Schwarzschild als „*entartete Systeme*“ bezeichnet und für welche er besondere Quantenregeln einführt? 3. Worauf beruht die Verschiedenheit der beiderseitigen Endformeln für die Aufspaltung im Starkeffekt?

Dementsprechend versuchen wir es zunächst, den Begriff der Entartung an der Hand geometrischer Vorstellungen klar zu machen (§§ 2, 3), deren wir uns bereits bei der Quantelung hyperbolischer Bahnen bedient haben.³⁾ Wir hatten (l. c. § 5)

1) K. Schwarzschild, Berl. Ber. p. 548. 1916.

2) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50. p. 489. 1916. Diese Arbeit wird im nachstehenden mit l. c. zitiert.

3) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50. p. 815. 1916.

diejenigen Koordinaten als für die Quantelung berechtigt bezeichnet, durch welche eine *Separation der Variablen* in den kanonischen Gleichungen erreicht werden kann. Entartete Systeme sind nun diejenigen, bei denen dies Kriterium nicht eindeutig ist, bei welchen sich also mehrere Koordinatensysteme angeben lassen, die alle eine Separation der Variablen bewirken. Es zeigt sich, daß im allgemeinen Fall nicht entarteter Systeme zwischen Schwarzschild und uns volle Übereinstimmung herrscht: Trotzdem wir von der Betrachtung ganz verschiedener Koordinaten ausgehen, gelangen wir zu genau der gleichen Auswahl statischer Bahnen (§ 4). Wir sehen darin einen Beweis, daß diese Theorie nichts Willkürliches an sich hat und daß man durch die Natur der betrachteten Probleme ganz eindeutig auf sie geführt wird. Die Schwierigkeiten, welche entartete Systeme mit sich bringen, hatten wir bereits früher berührt (l. c. § 5), gelangten jedoch zu einem von dem Schwarzschildschen verschiedenen Standpunkt zu denselben. Diesen Standpunkt glauben wir aufrecht erhalten zu müssen, um so mehr als Schwarzschild auf den seinen keinen allzu großen Wert legt und ihn sogar zum Schlusse wieder halb zurückzieht (§§ 5, 6). Übrigens kennen wir zurzeit noch keinen experimentell realisierbaren Fall, der zwischen den beiden Ansichten entscheiden könnte. Insbesondere trägt der Starkeffekt, den Schwarzschild für einen Fall der Entartung ansieht, unserer Meinung nach nicht die Kennzeichen eines solchen. Den Schluß dieser Mitteilung (§ 7) bilden einige Bemerkungen über die Anwendung unserer Methode auf Systeme mit Kräften, die kein Potential besitzen, welche durch das Beispiel des Zeemaneffekts illustriert werden.

Es sei bemerkt, daß Schwarzschild in seiner Arbeit auch Anwendungen auf das Bandenspektrum gegeben hat und insofern über den Inhalt der ersten Abhandlung (l. c.) des Verfassers hinausgegangen ist.

Wir gehen zunächst etwas ausführlicher auf die Staudenstäckelsche Theorie bedingt periodischer Bewegungen ein¹⁾ und knüpfen dabei an l. c. § 2 an.

1) C. L. Charlier, *Mechanik des Himmels I.* Leipzig 1902.

§ 2. *Staupe-Stäckelsche Theorie. Eindeutige Probleme.*
 — Wir setzen mit Stäckel voraus, daß die Zeit (t) in die Bedingungen des Problems nicht explizite eingeht und daß die Kräfte ein Potential besitzen. Dann fällt die Hamiltonsche Funktion mit der Gesamtenergie zusammen

$$(1) \quad H = U + T = a_1,$$

wenn U die potentielle, T die kinetische Energie und a_1 eine Konstante bedeutet. Drückt man H als Funktion der Lagenkoordinaten des Systems $q_1, q_2 \dots q_f$ und der zugehörigen Impulse aus, so gelten die kanonischen Gleichungen

$$(2) \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i},$$

wo durch einen Punkt die Ableitung nach der Zeit angedeutet wird. Deshalb werden die p_i , q_i als *kanonische Koordinaten* bezeichnet.

Ferner nehmen wir an, daß die kinetische Energie des Systems sich so ausdrückt, wenn Q_i eine Funktion der Parameter q bedeutet:

$$(3) \quad T = T(Q_1 p_1^2 + Q_2 p_2^2 + \dots + Q_f p_f^2). \quad 1)$$

Falls sich das Gleichungssystem (2) mittels der Koordinaten $q_1, q_2 \dots q_f$ separieren läßt (l. c. § 2), hat die Jacobische Wirkungsfunktion²⁾ die Form

$$(4) \quad W = \int \sum_1^f p_i dq_i = \sum_1^f W_i(q_i).$$

Stäckel hat nun gezeigt, daß sich unter den gemachten Voraussetzungen die Impulse wie folgt darstellen:

$$(5) \quad \begin{cases} p_i = \pm \sqrt{\Phi_i(q_i)} \\ = \pm \sqrt{2\psi_i(q_i) + 2\alpha_1\varphi_{i1}(q_i) + 2\alpha_2\varphi_{i2}(q_i) + \dots + 2\alpha_f\varphi_{if}(q_i)}. \end{cases}$$

Dabei sind $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_f$ Integrationskonstanten, von denen eine (α_1) die Energie bedeutet; das Vorzeichen der Wurzel muß mit dem von dq_i übereinstimmen.

1) Stäckel macht die Annahme $T = Q_1 p_1^2 + Q_2 p_2^2 + \dots + Q_f p_f^2$, dies ist für uns indessen zu speziell, da es z. B. die relativistische Keplerbewegung nicht umfassen würde. Unsere Erweiterung beeinflusst die Stäckelschen Folgerungen in keiner Weise.

2) oder Hamiltonsche Prinzipalfunktion.

Nach dem Satz von Jacobi (l. c. § 2) erhält man die Bewegungsgleichungen des Systems in der Form

$$(6) \quad \begin{cases} t + \beta_1 = \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \sum_1^f \int \frac{q_{1\alpha}(q_i)}{\sqrt{\Phi_i(q_i)}} dq_i, \\ \beta_\alpha = \frac{\partial W}{\partial \alpha_\alpha} = \sum_1^f \int \frac{q_{i\alpha}(q_i)}{\sqrt{\Phi_i(q_i)}} dq_i, \quad (\alpha = 2, 3, \dots, f) \end{cases}$$

wo $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_f$ weitere Konstanten sind, so daß die Gleichungen im ganzen $2f$ Konstanten enthalten.

Die Extremalwerte, welche eine Koordinate q_i im Verlauf der Bewegung erreicht

$$\left(\frac{dq_i}{dt} = 0 \right),$$

werden durch die Wurzeln der entsprechenden Funktion $\Phi_i(q_i)$ bestimmt, und zwar ist der Fall besonders einfach und interessant, daß der Anfangswert von q_i zwischen zwei einfachen reellen Wurzeln a_i und b_i dieser Funktion liegt¹⁾, man kann dann schreiben:

$$(7) \quad \Phi_i(q_i) = (q_i - a_i)(b_i - q_i)\Psi_i'(q_i).$$

Probleme, bei denen diese Voraussetzung zutrifft, werden als „bedingt periodische“ Bewegungen bezeichnet. Die Werte von q_i schwanken abwechselnd von einer Grenze a_i zur andern b_i und wieder zurück: es sind also *Librationen* im Sinne l. c. § 1.

Dieses Verhalten der Koordinaten q_i ist für die Frage nach der Eindeutigkeit ihrer Auswahl von großer Wichtigkeit. Wir haben (l. c. § 1) festgesetzt, daß die Quantenbedingungen in denjenigen Variablen zu schreiben sind, in welchen sich die Hamiltonschen Gleichungen separieren lassen. Wir werden gleich sehen, daß diese Bestimmung im allgemeinen in der Tat zu einer eindeutigen Festlegung der Quantenbedingungen führt. Daß die Koordinaten q_i durch die Bewegung selbst eindeutig ausgezeichnet sind, wird besonders anschaulich, wenn wir zunächst ein System von drei Freiheitsgraden, nämlich einen unter der Wirkung beliebiger

1) Wir hatten es (l. c. § 4) auch mit Fällen zu tun, in welchen die Funktion $\Phi_i(q_i)$ Doppelwurzeln hatte. Jedoch gingen diese als Grenzfälle $a_i = q_i = b_i$ aus dem eben betrachteten ($a_i < q_i < b_i$) hervor.

Kräfte (mit Potential) befindlichen Massenpunkt ins Auge fassen. Konstruieren wir im physikalischen Raum die beiden Flächen $q_i = a_i$ und $q_i = b_i$, so berührt nach obigem die Bahnkurve abwechselnd diese beiden Flächen und verläuft ganz zwischen denselben. Für die betrachtete Bewegung steht also ein Raumbereich B zur Verfügung, welcher von drei Flächenpaaren begrenzt wird. Nach einem Satz von Stäckel wird dieser Bereich im allgemeinen von der Bahnkurve überall dicht erfüllt.

Daraus sieht man, daß die Flächen $q_i = \text{const.}$ eine physikalische Bedeutung haben: *sie sind der geometrische Ort der Umkehrpunkte der Bahnkurve.* Bei verschiedener Wahl der Anfangswerte q_i^0 und p_i^0 ist die Lage dieser Grenzflächen verschieden, so daß wir durch Variation von q_i^0 und p_i^0 die drei Scharen der Koordinatenflächen $q_i = \text{const.}$ vollständig physikalisch konstruieren können. Auf diese Koordinatenflächen kommt es für uns an, nicht aber darauf, welche Parameterwerte man ihnen zuordnet. Die Zuordnung ist insofern unbestimmt, als man jede Funktion $u_i = F(q_i)$ als neue Koordinate benutzen könnte. Der Ausdruck $p_i dq_i$, welcher in die Quantenbedingungen eingeht, bleibt jedoch gegenüber solchen Transformationen invariant.

Wir wollen solche Systeme, in denen die Bahnkurve ein dreidimensionales Gebiet erfüllt, dessen Begrenzungsflächen die zu benutzenden Koordinaten eindeutig definieren, „*eindeutige Systeme*“ nennen. Als Beispiel können wir die anisotrop-elastische Bindung anführen. Es seien die drei Bindungen eines Massenpunktes für Verschiebungen (x, y, z) parallel den drei Achsen eines cartesischen Systems verschieden. Bekanntlich sind dann die Bewegungsgleichungen

$$(8) \quad \begin{cases} x = x_0 \cos(\omega_x t + \delta_x), & y = y_0 \cos(\omega_y t + \delta_y), \\ & z = z_0 \cos(\omega_z t + \delta_z), \end{cases}$$

woher

$$-x_0 < x < +x_0, \quad -y_0 < y < +y_0, \quad -z_0 < z < +z_0.$$

Die Bahnkurve bleibt auf ein von sechs Ebenen begrenztes rechtwinkeliges Parallelepipeton beschränkt, und im allgemeinen Fall, wenn die Frequenzen $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ inkommensurabel sind, wird dieser Bereich von ihr überall dicht erfüllt. Für

die Quantelung sind hier daher nach unserer Regel die cartesischen Koordinaten die allein berechtigten.

Einer besonderen Bemerkung bedarf der Fall zyklischer Koordinaten: zu den eindeutigen Systemen sind auch diejenigen zu rechnen, bei welchen, wie im Starkeffekt, die Bahnkurve ein dreidimensionales Gebiet erfüllt, welches jedoch nur von zwei Flächenpaaren begrenzt wird. Der Bereich B war dort (l. c. § 3) ein ringartiger Rotationskörper, der von zwei Paaren von Rotationsparaboloiden begrenzt wurde. Es sind also nur zwei Scharen von Koordinatenebenen unmittelbar durch die Bewegung selbst gegeben; die dritte geht jedoch aus der Erwägung hervor, daß nach den Voraussetzungen unserer Theorie die kinetische Energie die Form (3) haben muß, und das bedeutet, daß die Koordinaten ein Orthogonalsystem bilden müssen. Als dritte orthogonale Schar ergeben sich eindeutig die Meridianebenen. Übrigens hätte es dieses Umstandes gar nicht bedurft, denn es ist wohl klar, daß die Meridianebenen durch die Tatsache selbst, daß die zugehörige Koordinate (Azimut) zyklisch ist (Symmetrie des Problems), genügend physikalisch ausgezeichnet ist.

Geht man zu dem allgemeinen Fall von f Lagenkoordinaten über, so wird der geometrische Sinn derselben im physikalischen Raum weniger anschaulich. Die gefundene Regel bleibt aber bestehen: konstruieren wir einen f -dimensionalen Raum der $q_1, q_2 \dots q_f$, so ist die Lage des Systems in jedem Augenblick durch einen Punkt veranschaulicht. Das System ist eindeutig, wenn die Kurve dieser Punkte einen f -dimensionalen Bereich B überall dicht erfüllt.

Nach den l. c. § 4 gegebenen Vorschriften bildet der Bereich B zugleich den Integrationsbereich der Quantenintegrale. In jeder Koordinate q_i ist die Integration von der Grenzfläche $q_i = a_i$ bis zur Grenzfläche $q_i = b_i$ und wieder zurück zu erstrecken (dagegen in den zyklischen Koordinaten bei geeigneter Wahl einmal von 0 bis 2π), woher

$$(9) \quad \bar{W}_i = 2 \int_{a_i}^{b_i} p_i dq_i = n_i h, \quad i = 1, 2, 3, \dots f.$$

Wie wir ausgeführt haben, hängen sowohl die Impulse p_i wie die Integrationsgrenzen nur von den f Konstanten a_1 ,

$a_2 \dots a_f$ ab, von denen eine (a_1) die Energie bedeutet. Man kann daher umgekehrt aus den f Beziehungen (9) die Energie als Funktion der \bar{W}_i (bzw. der Quantenzahlen n_i) ausdrücken

$$(10) \quad a_1 = H(\bar{W}_1, \bar{W}_2, \bar{W}_3, \dots, \bar{W}_f).$$

Wir schreiben den Buchstaben H , denn wir werden sehen (§ 4), daß bei einer bestimmten Wahl der Koordinaten dieser Ausdruck in der Tat die Hamiltonsche Funktion darstellt.

§ 3. *Entartete Systeme.* — Die Eindeutigkeit in der Auswahl der Koordinaten und damit der \bar{W}_i ist im allgemeinen nicht mehr vorhanden, wenn vermöge einer dem System innewohnenden Symmetrie der Bereich B nicht mehr f -dimensional ist, sondern eine niedrigere Mannigfaltigkeit darstellt. Dies wird wieder besonders anschaulich, wenn wir den Fall eines Massenpunktes von drei Freiheitsgraden betrachten. Wir haben gesehen, daß bei *eindeutigen* Systemen die Bahnkurve das Innere eines Koordinatensechsecks überall dicht erfüllt, wodurch eben die Koordinaten physikalisch ausgezeichnet werden. Nun ist der Sonderfall möglich, daß zwar die Grenzflächen abwechselnd berührt werden (Librationsbewegung), jedoch die Bahn vermöge gewisser Beziehungen zwischen den Konstanten in einer *Fläche* liegt, welche sie überall dicht erfüllt, oder gar eine *geschlossene Kurve* darstellt. Solche Systeme wollen wir mit Schwarzschild „*entartete Systeme*“ nennen.

Da dies nur ein Grenzfall des allgemeinen (eindeutigen) ist, so werden die gleichen, durch das Sechseck definierten Koordinaten auch bei Entartung eine Separation der Hamiltonschen Gleichungen bewirken. Nun kann man aber im allgemeinen um diese Fläche oder Kurve noch andere Sechsecke konstruieren von solcher Beschaffenheit, daß dieselbe Bahnkurve auch hier immer monoton von einer Grenzfläche bis zur gegenüberliegenden durchlaufen wird. Das heißt man kann dasselbe entartete System als Grenzfall verschiedener eindeutiger auffassen, und die durch die letzteren definierten Koordinaten werden die Hamiltonschen Gleichungen gleichfalls separieren. Wir sehen: unsere Forderung, daß die Quantelung in solchen Koordinaten ausgeführt werden soll,

genügt nicht mehr zu einer eindeutigen Festlegung derselben.¹⁾

Wir hatten (l. c. § 5) als Fall eines entarteten Systems die Bewegung in der Keplerellipse betrachtet, noch interessanter ist es, auf das bereits erörterte Beispiel eines elastisch gebundenen Massenpunktes (8) einzugehen. Entartung tritt hier ein, wenn die Bindung in zwei Freiheitsgraden (etwa x und y) gleich stark ist. In diesem Falle hat man

$$\omega_x = \omega_y$$

und die Projektion der Bewegung auf die (x, y) -Ebene bildet eine Ellipse. Räumlich verläuft die Bahnkurve auf der Mantelfläche eines elliptischen Zylinderstumpfes zwischen den Ebenen $z = -z_0$ und $z = +z_0$. Die z -Koordinate ist also im Sinne unserer Regel noch immer ausgezeichnet, nicht aber die Koordinaten x und y . Statt dieser cartesischen Parameter könnte man in der (x, y) -Ebene jedes zweidimensionale Orthogonalsystem genau mit demselben Recht benutzen und die Quantenintegrale zwischen den beiden Kurvenpaaren dieses Systems, welche die Bahnellipse berühren, integrieren. Denn jedes dieser Koordinatensysteme führt nach obigem in gleicher Weise zu einer Separation der Variablen. Wegen der axialen Symmetrie wäre man sogar geneigt, in der (x, y) -Ebene als eine der Koordinaten den Azimut zu wählen und Polarkoordinaten den cartesischen vorzuziehen. Jedes dieser Systeme würde zu ganz verschiedenen statischen Bahnen führen (Ellipsen in der Projektion auf die x, y -Ebene) und hierin besteht die Schwierigkeit, welche die Entartung mit sich bringt und welche wir am Beispiel eines anderen Spezialfalls bereits l. c. § 5 betont haben.

Wenn die elastische Bindung vollkommen isotrop ist

$$\omega_x = \omega_y = \omega_z,$$

beschreibt der Massenpunkt eine Ellipse im Raum, so daß alle drei Koordinaten willkürlich (aber orthogonal) gewählt

1) Es gibt allerdings Fälle, wo die Bahnkurve in einer Fläche verläuft und doch keine Entartung vorliegt, nämlich diejenigen, in denen man Separation der Variablen nur dadurch erreichen kann, daß man einen Teil der Koordinaten konstant setzt, z. B. im Falle von drei Freiheitsgraden das Problem zweidimensional macht. Man hat dann zwei Koordinaten, welche die Lage des Systems in der Fläche der Bewegung bestimmen, die dritte Koordinate geht in die Gleichungen überhaupt nicht ein. Als Beispiel können wir die relativistische Keplerbewegung anführen.

werden können. Allgemeiner ergeben sich Entartungen, wenn zwischen den drei Frequenzen eine oder zwei Kommensurabilitäten

$$m_x \omega_x + m_y \omega_y + m_z \omega_z = 0$$

bestehen, wo die m ganze Zahlen bedeuten. Ist eine solche Bedingung vorhanden, so verläuft die Bahn in einer Fläche, gibt es deren zwei, so stellt sie eine räumliche geschlossene Lissajouskurve dar.

§ 4. *Die Winkelkoordinaten.* — Nachdem wir den Begriff der eindeutigen und entarteten Systeme erläutert haben, wollen wir zeigen, daß sich die Schwarzschildsche Behandlung der ersteren vollkommen mit der unseren deckt. Die Koordinaten, welche Schwarzschild benutzt, gewinnt man durch die folgende Betrachtung.¹⁾ Wir wissen, daß im Verlauf der Bewegung jede unserer Variablen q_i immer von a_i bis b_i und wieder zurück variiert. Von irgendeinem Wert ausgehend, kehrt sie nach einem solchen Umlauf wieder zu demselben zurück, ebenso wie nach (5) der zugehörige Impuls p_i . Wir fassen nun das Gleichungssystem (6) ins Auge und lassen die Variable q_i einen solchen Umlauf ausführen, die entsprechenden Terme der rechten Seiten ändern sich dabei um die konstanten Beträge

$$(11) \quad \omega_{ix} = 2 \int_{a_i}^{b_i} \frac{\Phi_{ix}(q_i)}{\sqrt{\Phi_i(q_i)}} dq_i,$$

wir könnten also dasselbe Resultat erzielen, indem wir den Wert von q_i ungeändert lassen, dagegen den Konstanten β_k der linken Seiten die bzw. Zuwächse ω_{ik} erteilen. Das bedeutet, daß die Größen q_i , als Funktionen der Konstanten β_k betrachtet, periodisch sind und zu ihren Anfangswerten zurückkehren, wenn sich die β_k bzw. um ω_{ik} ändern. Wir führen nun an Stelle von q_i neue Koordinaten durch die Beziehungen ein

$$(12) \quad \begin{cases} 2\pi(t + \beta_1) = \sum_1^f \omega_{j1} w_j, \\ 2\pi\beta_x = \sum_1^f \omega_{jx} w_j. \quad (x = 2, 3, \dots, f) \end{cases}$$

1) C. L. Charlier, l. c. p. 103–106.

Eine Änderung der Variablen w_j um 2π hat ein Anwachsen der β_k um bzw. ω_{jk} zur Folge und läßt den Wert der q_i ungeändert. Daher ist der Zustand des Systems in den Koordinaten w_j periodisch von der Periode 2π . Schwarzschild bezeichnet aus diesem Grunde diese Variablen als *Winkelkoordinaten*.

Das System (12) zeigt, daß die Winkelkoordinaten lineare Funktionen der Zeit sind

$$(13) \quad w_j = \Omega_j t + \delta_j.$$

Bezeichnen wir die Determinante

$$\Delta = |\omega_{jn}|,$$

so ist offenbar

$$(14) \quad \Omega_j = \frac{2\pi}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial \omega_{j1}}, \quad \delta_j = \frac{2\pi}{\Delta} \sum_n^f \frac{\partial \Delta}{\partial \omega_{jn}} \beta_n.$$

Die Frequenz Ω_j wird als *mittlere Bewegung* der Koordinate w_j bezeichnet.

Es entsteht nun die Frage nach den zu den Winkelkoordinaten w_j gehörigen Impulsen. Dieselben lassen sich auf folgende Weise ermitteln: Einerseits folgt aus den Gleichungen (12) durch Differentiation nach der Zeit

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_1^f \omega_{j1} \dot{w}_j = 2\pi, \\ \sum_1^f \omega_{jn} \dot{w}_j = 0, \end{array} \right. \quad (n = 2, 3, \dots, f)$$

andererseits ist nach (3), (9) und (11), da der Integrand an den Integrationsgrenzen verschwindet,

$$(16) \quad \frac{\partial \overline{W}_i}{\partial \alpha_n} = 2 \frac{\partial}{\partial \alpha_n} \int_{a_i}^{b_i} \sqrt{\Phi_i(q_i)} dq_i = \omega_{in}$$

und daher erhält man, wenn man Gleichung (10) partiell nach den Konstanten $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_f$ differenziert,

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_1^f \frac{\partial H}{\partial \overline{W}_i} \omega_{i1} = 1, \\ \sum_1^f \frac{\partial H}{\partial \overline{W}_i} \omega_{in} = 0. \end{array} \right.$$

Man kann daher schreiben:

$$(18) \quad \frac{dw_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \bar{W}_i} = \Omega_i, \quad \frac{d}{dt} \frac{\bar{W}_i}{2\pi} = \frac{\partial H}{\partial w_i} = 0,$$

die erste dieser Gleichungen ergibt sich aus dem Vergleich von (15) und (17), die zweite folgt aus dem Umstande, daß \bar{W}_i eine Konstante und H nach (10) von den w_i unabhängig ist. Wir sehen, die Winkelkoordinaten sind kanonische Variable und die ihnen konjugierten Impulse sind die Konstanten

$$\frac{1}{2\pi} \bar{W}_i.$$

Schwarzschild schreibt die Quantenbedingungen in diesen Koordinaten. In der Tat wird in ihnen der Sommerfeldsche Ansatz, wenn man das Integral über eine Periode der w_i erstreckt,

$$\int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} \bar{W}_i dw_i = n_i h,$$

oder

$$(19) \quad \bar{W}_i = n_i h.$$

Diese Bedingung ist mit unserer Bedingung (9) identisch, zu welcher wir unter Zugrundelegung der Koordinaten q_i , p_i gelangt sind.

Es ist also vollständig gleichgültig, ob man von den Winkelkoordinaten oder von denjenigen, welche die Hamiltonschen Gleichungen separieren, ausgeht, denn *beide Betrachtungsweisen führen auf ein und dieselbe Quantenbedingung*. Die Schwarzschildsche Behandlung ist als Erweiterung der bisherigen, auf Fälle reiner Periodizität beschränkten Quantenansätze besonders einleuchtend und plausibel; denn sie geht von Variablen aus, in denen der Zustand periodisch ist, und verfährt mit ihnen genau wie im periodischen Fall. Dagegen ist es schwer, sich von den Winkelvariablen eine geometrische Vorstellung zu bilden. Daher wird auch unsere Art der Darstellung, welche direkt von den Bewegungen des Systems ausgeht, ihrer Anschaulichkeit wegen manchem Fachgenossen willkommen sein.

Rechnerisch scheint uns unsere Methode sogar die direktere zu sein, denn bei der Behandlung des Starkeffekts rechnet

Schwarzschild schließlich mit denselben Koordinaten wie wir, zu denen er (da er den Zusammenhang (9) von W_i und q_i nicht angibt) auf einem Umweg gelangt. Insbesondere sei bemerkt, daß irgendwelche f lineare Funktionen der Variablen w_i mit ganzzahligen Koeffizienten, als neue Koordinaten eingeführt, das Problem wieder zu einem periodischen von der Periode 2π machen. Hat man also solche Koordinaten gefunden, so muß man erst prüfen, ob sie wirklich die richtigen sind, d. h. ob sie und die zugehörigen Impulse eine einfache Überdeckung des Phasenraums ergeben. Diese Prüfung fällt bei unserer Behandlungsweise weg.

§ 5. *Analytische Fassung des Entartungsbegriffes.* — Wir haben im § 3 gesehen, daß Entartung im allgemeinen dann eintritt, wenn die Zustandskurve im Koordinatenraum der $q_1, q_2 \dots q_f$ nicht den ganzen f -dimensionalen Variabilitätsbereich der Koordinaten überall dicht erfüllt, sondern eine Mannigfaltigkeit von niedrigerer Ordnung. Stäckel hat gezeigt, daß, wenn sämtliche mittlere Bewegungen Ω_i inkommensurabel sind, der erste Fall (Eindeutigkeit) vorliegt. Wir fragen nun, wie die Sachen liegen, wenn zwischen den mittleren Bewegungen s Komensurabilitäten von der Form

$$(20) \quad \begin{cases} m_{11}\Omega_1 + m_{12}\Omega_2 + \dots + m_{1f}\Omega_f = 0, \\ m_{21}\Omega_1 + m_{22}\Omega_2 + \dots + m_{2f}\Omega_f = 0, \\ . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \\ m_{s1}\Omega_1 + m_{s2}\Omega_2 + \dots + m_{sf}\Omega_f = 0 \end{cases}$$

bestehen, wo m_{ij} ganze Zahlen bedeuten.

Die Lagenkoordinaten q_i sind periodische Funktionen der Winkelvariablen w_i .

$$(21) \quad q_i = q_i(w_1, w_2, \dots, w_f) \quad (i = 1, 2, 3 \dots f).$$

Nach der Bemerkung am Schlusse des letzten Paragraphen kann man an Stelle der w_i lineare Funktionen derselben mit ganzzahligen Koeffizienten einführen, wobei die Periodizität bestehen bleibt. Von diesen neuen Variablen wählen wir s wie folgt aus

$$(22) \quad w'_x = m_{x1} w_1 + m_{x2} w_2 + \dots + m_{xs} w_s \quad (x = 1, 2, \dots, s).$$

Vermöge der Beziehungen (13) und (20) sind aber die w_y' während der ganzen Bewegung konstant, so daß die f Ko-

ordinaten q_i von nur $f - s$ variablen Parametern abhängen. Das bedeutet aber, daß zwischen den Größen q_i s Beziehungen bestehen, so daß sich die Lagenkurve nur in einer Mannigfaltigkeit von $f - s$ Dimensionen bewegen kann. Durch Übertragung des Stäckelschen Schlußverfahrens kann man beweisen, daß diese Mannigfaltigkeit von der Kurve auch überall dicht erfüllt wird.

Man kann also den Fall der Entartung, wie es Schwarzschild tut, durch das Bestehen der Kommensurabilitäten (20) kennzeichnen. Diese Definition des Entartungsbegriffs ist jedoch nur im Anschluß an die Winkelkoordinaten möglich. Aus ihr gewinnt man aber sogleich ein anderes Charakteristikum dieser Fälle, auf welches Schwarzschild gleichfalls hingewiesen hat und welches sich auch für unsere Behandlungsweise eignet. Mit Hilfe der Gleichungen (18) kann man nämlich die Bedingungen (20) so schreiben:

$$(23) \quad m_{\kappa 1} \frac{\partial H}{\partial \bar{W}_1} + m_{\kappa 2} \frac{\partial H}{\partial \bar{W}_2} + \dots + m_{\kappa f} \frac{\partial H}{\partial \bar{W}_f} = 0 \quad (\kappa = 1, 2, \dots, s).$$

Das allgemeine Integral dieser partiellen Differentialgleichungen lautet:

$$(24) \quad \left\{ \alpha_1 = H = H \left(\sum_1^{s+1} \frac{\partial D_1}{\partial m_{s+1, \kappa}} \bar{W}_\kappa, \sum_2^{s+2} \frac{\partial D_2}{\partial m_{s+1, \kappa}} \bar{W}_\kappa, \right. \right. \\ \left. \left. \sum_3^{s+3} \frac{\partial D_3}{\partial m_{s+1, \kappa}} \bar{W}_\kappa, \dots, \sum_{f-s}^f \frac{\partial D_{f-s}}{\partial m_{s+1, \kappa}} \bar{W}_\kappa \right) \right\}.$$

Dabei bedeutet der Buchstabe D_i eine Determinante, die aus $s + 1$ aufeinanderfolgenden Spalten der Matrix

$$\begin{array}{cccc} m_{11}, & m_{12}, & m_{13}, & \dots m_{1f}, \\ m_{21}, & m_{22}, & m_{23}, & \dots m_{2f}, \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ m_{s, 1}, & m_{s, 2}, & m_{s, 3}, & \dots m_{s, f}, \\ m_{s+1, 1}, & m_{s+1, 2}, & m_{s+1, 3}, & \dots m_{s+1, f} \end{array}$$

besteht und mit der i -ten Spalte anfängt. Die Elemente der letzten Zeile der Matrix können willkürlich gewählt werden, da sie in unseren Ausdruck nicht eingehen.

Demnach folgt aus dem Bestehen von s Kommensurabilitäten, daß die f Konstanten $\bar{W}_i = n_i h$ in den Ausdruck der Energie nicht einzeln eingehen, sondern in $f - s$ linearen Kombinationen. An diesem Verhalten kann man die entarteten Fälle, wenn der Energieausdruck bekannt ist, am einfachsten erkennen.¹⁾ Wenn die Bewegung periodisch ist, muß die Lagenkurve im Raum der $q_1, q_2 \dots q_f$ geschlossen sein, und dazu sind $f - 1$ Kommensurabilitäten (20) nötig. Die Energie hängt also bei periodischen Systemen von einer einzigen Kombination der Quantenzahlen ab.

§ 6. *Widerspruchsfreie Einteilung des Phasenraums.* — Die Schwierigkeiten, welche die Entartung mit sich bringt, zerfallen in begriffliche Härten der Auffassung und praktische Schwierigkeiten bei Berechnung der Energie. Wir haben gesehen, daß je nachdem man ein entartetes System als Grenzfall verschiedener eindeutiger auffaßt, man zu verschiedenen für die Quantelung berechtigten Koordinaten, und demnach auch zu verschiedenen Systemen von statischen Bahnen, gelangt. Z. B. würden wir für die Keplerellipse verschiedene Exzentrizitäten erhalten, wenn wir von der Betrachtung eines überlagerten äußeren elektrischen bzw. magnetischen Feldes ausgingen und die Feldstärken bzw. auf Null abnehmen ließen.

Den Widerspruch, der in der Unbestimmtheit der Auswahl der statischen Bahnen besteht, sucht Schwarzschild in der Weise zu beseitigen, daß er für die Quantelung entarteter Systeme besondere formale Regeln einführt. Seine Vorschriften bestehen darin, daß die $f - s$ Kombinationen der Konstanten \bar{W}_i , von denen der Energieausdruck nach (24) abhängt, als neue Parameter der Bewegung angesehen und als solche in bestimmter Weise dem Wirkungsquantum proportional gesetzt werden (widerspruchsfreie Einteilung des Phasenraums). Die Auswahl der Bahnen ist also nicht mehr durch f Bedingungen beschränkt, sondern nur durch $f - s$, welche so gewählt sind, daß sie die Energie festlegen. Im Falle der elliptischen Keplerbewegung (ohne Relativität) wären von diesem Standpunkt alle Ellipsen von gewissen diskreten Werten der großen Achse, aber von beliebiger Exzentrizität möglich.

1) Es ist jedoch die in der Fußnote zu p. 175 gemachte Bemerkung zu berücksichtigen.

Es scheint indessen, daß die Schwierigkeit durch ein solches Vorgehen nicht beseitigt, sondern nur verschoben wird: daß z. B. ein noch so kleines äußeres Feld die ganze Einteilung des Phasenraums sprungweise ändern soll, sehen wir als eine ebenso große logische Härte an. Auch Schwarzschild selbst hat dies empfunden, er zieht¹⁾ seine Regel wieder halb zurück und macht eine Andeutung, welche, wie es scheint, mit unserem Standpunkt (l. c. § 5) übereinstimmt.

Dieser Standpunkt besteht in folgendem. Um die Fälle der Entartung im strengen Sinn haben wir uns überhaupt nicht zu kümmern: sie sind nämlich eine mathematische Abstraktion, deren Realisierung in der Natur unendlich unwahrscheinlich ist. Um am Beispiel der Keplerellipse festzuhalten, machen wir darauf aufmerksam, daß in Wirklichkeit äußere, von benachbarten Atomen herrührende schwache elektrische und magnetische Felder stets vorhanden sind und nie exakt verschwinden, und daß schließlich die Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit allein ausreicht, um das Problem aus einem entarteten zu einem bestimmten zu machen.²⁾ Die begriffliche Schwierigkeit besteht vielmehr darin, daß beim Übergang von einem beliebig kleinen elektrischen Feld zu einem beliebig kleinen magnetischen usw. die statischen Bahnen sich sprungweise ändern sollen. Aber auch diese Härte wird durch die eben gemachte Bemerkung als nur scheinbare Schwierigkeit erwiesen. Selbst wenn man ein Atom vollständig isolieren und der Wirkung elektrischer und magnetischer Felder getrennt aussetzen könnte, würde sich der betrachtete Übergang in der Natur so gestalten: bei starken elektrischen Feldern beschreibt das Elektron die statischen Bahnen des Starkeffekts, bei Abnahme der Feldstärke macht sich der Einfluß der Relativität immer stärker geltend, so daß die Bahnform allmählich und *stetig* in die Sommerfeldschen Keplerellipsen übergeht. Legt man jetzt ein sehr schwaches Magnetfeld an und läßt es allmählich anwachsen, so erfolgt eine ebenso stetige Änderung der Bahnform bis zu den statischen Bahnen des Zeemaneffekts. Wenn wir also von unserer (und der Schwarzschildschen) Formel des Starkeffekts ausgehend, durch den Grenzübergang

1) K. Schwarzschild, l. c. p. 556.

2) Vgl. P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50, p. 815. 1916.

zu verschwindendem Feld zu anderen statischen Ellipsen gelangen als den Sommerfeldschen, so beruht das darauf, daß wir den Grenzübergang falsch ausführen: wir vernachlässigen nämlich zuerst die Relativität und dann das elektrische Feld, während wir es in Wirklichkeit umgekehrt machen sollten.

Damit sind wir zu dem Punkte gelangt, den wir als *praktische* Schwierigkeit des Grenzübergangs bezeichnen wollen. Beim Starkeffekt ist die Diskrepanz zwischen dem System der Ellipsen, das durch (falschen) Übergang zu verschwindender Feldstärke gewonnen wird, und dem Sommerfeldschen von keiner praktischen Bedeutung: sie entzieht sich der Beobachtung, da beide Systeme zu denselben diskreten Werten der Bahnenergie führen. Es wären aber andere Fälle denkbar, bei welchen sich die Energie weniger indifferent verhält und ein so ausgeführter Grenzübergang auch zu experimentellen Unstimmigkeiten führen würde. Bei erheblicher Intensität eines äußeren Einflusses können sich solche Systeme in *einer* Weise verhalten; bei Abnahme der Intensität, wenn der Einfluß mit einem anderen, etwa der Relativität, vergleichbar wird, in einer anderen, viel komplizierteren. Wir denken dabei an den Paschen-Backeffekt, über den wir noch im nächsten Paragraph einige Bemerkungen machen werden. Es ist klar, daß diese Schwierigkeit eine ganz vorläufige ist und verschwinden wird, sobald wir in der weiteren Entwicklung der Quantentheorie gelernt haben, mehrere Einflüsse gleichzeitig rechnerisch zu berücksichtigen.

Zum Schlusse gehen wir auf den Grund des Unterschieds zwischen der Schwarzschildschen Endformel für die Aufspaltung im Starkeffekt und der unserigen ein. Wir fanden l. c. § 7 für die Energie einen Ausdruck (68), welcher nach Ersetzung der Quantenzahlen durch die Konstanten \bar{W}_i nach (9) die folgende Form annimmt:

$$(25) \quad \alpha_1 = \frac{A}{(\bar{W}_1 + \bar{W}_2 + \bar{W}_3)^2} + B(\bar{W}_1 + \bar{W}_2 + \bar{W}_3)(\bar{W}_1 - \bar{W}_2),$$

A und B sind Konstanten. Schwarzschild gelangt zu einem identischen Ausdruck und schließt aus dem Umstand, daß die \bar{W}_i nur in zwei linearen Kombinationen in denselben eingehen (vgl. letzten Paragraph), daß hier Entartung vorliegt. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, daß (25) die Energie *nur*

näherungsweise ausdrückt und durch Vernachlässigung aller Glieder, die in der elektrischen Feldstärke von höherer als erster Ordnung sind, gewonnen ist. Berechnet man das Glied zweiter Ordnung, so zeigt sich, daß in demselben außer den beiden Kombinationen $\bar{W}_1 + \bar{W}_2 + \bar{W}_3$ und $\bar{W}_1 - \bar{W}_2$ noch \bar{W}_3 besonders auftritt. Es lautet nämlich mit den l. c. benutzten Bezeichnungen¹⁾

$$(25') \quad \left\{ \begin{aligned} \alpha_1'' &= \frac{17}{16\pi^4} \cdot \frac{E^2}{(2\pi e)^6 m^3} \cdot Z''(\bar{W}_1, \bar{W}_2, \bar{W}_3), \\ Z''(\bar{W}_1, \bar{W}_2, \bar{W}_3) &= (\bar{W}_1 + \bar{W}_2 + \bar{W}_3)^6 \\ &\quad \cdot \left\{ 1 - \frac{9}{17} \left(\frac{\bar{W}_1 - \bar{W}_2}{\bar{W}_1 + \bar{W}_2 + \bar{W}_3} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. - \frac{9}{17} \left(\frac{\bar{W}_3}{\bar{W}_1 + \bar{W}_2 + \bar{W}_3} \right)^2 \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hieraus ersehen wir, daß der Starkeffekt nicht zu den entarteten Systemen zu rechnen ist, warum er auch nicht geeignet ist, für oder wider die Schwarzschildschen Behandlungsvorschriften zu entscheiden.

1) Besonders einfach gestaltet sich die Berechnung, wenn man den Integrationsweg der Integrale l. c. (43) in die komplexe Ebene überführt, worauf mich Prof. Sommerfeld in dankenswerter Weise aufmerksam gemacht hat. — Mit Hilfe der Frequenzbedingung ergeben die Glieder zweiter Ordnung den folgenden Beitrag zur Verschiebung der Komponenten im Starkeffekt

$$(25'') \quad \Delta''\lambda = - \frac{17}{(16\pi N_0)^3 c \pi^4} \cdot \frac{e^2}{m h} \cdot \lambda^2 E^2 \{ Z''(n_1, n_2, n_3) - Z''(m_1, m_2, m_3) \},$$

(N_0 — Rydbergsche Konstante). Der numerische Wert des Faktors ist, wenn E in Volt/cm und λ in cm gemessen wird, $-8,72 \cdot 10^{-15} E^2 \lambda^2 / \pi^4$. Daher erreicht die Verschiebung $\Delta''\lambda$ in einem Felde von 104000 Volt/cm bei einzelnen Komponenten die Beträge: H_α -Linie $-0,03 \text{ \AA}$, $H_\beta - 0,09 \text{ \AA}$, $H_\gamma - 0,27 \text{ \AA}$, $H_\delta - 0,73 \text{ \AA}$. Diese Verschiebung ist für symmetrische Komponenten gleich groß und gleichgerichtet, hat also auf die halben Abstände zweier solchen voneinander, welche in den Tabellen von Hrn. Stark verzeichnet sind, keinen Einfluß. Für die verschiedenen Entstehungsmöglichkeiten ein und derselben Komponente (vgl. l. c. § 7) ergeben sich verschiedene $\Delta''\lambda$, was eine Verbreiterung zur Folge hat. Diese ist jedoch nur für die (überhaupt nicht beobachtete) unverschobene p -Komponente der Linie H_γ von größerem Betrag, nämlich in den erwähnten Bedingungen $0,35 \text{ \AA}$.

§ 7. *Bemerkung über die Behandlung von Problemen, in denen die Kräfte kein Potential besitzen.* — Wir haben bis jetzt nur von Kräften gesprochen, die aus einer Kräftefunktion ableitbar sind, und vorausgesetzt, daß die Zeit nicht explizite in die Bewegungsgleichungen eingeht. In diesen einfachsten Problemen fällt die Hamiltonsche Funktion mit der Gesamtenergie zusammen, und die kanonischen Variablen sind einfach die Lagenkoordinaten und die zugehörigen Impulse.

Wir haben bereits l. c. §§ 1 und 5 mehrfach betont, daß für die Quantenbedingungen stets kanonische Koordinaten zu benutzen sind. In komplizierteren Fällen sind dieselben, ebenso wie die Hamiltonsche Funktion, nicht direkt gegeben, sondern müssen erst aufgesucht werden. Daß es stets möglich ist, die Differentialgleichungen der Bewegung auf die kanonische Form zurückzuführen, folgt aus einem Satze von Koenigs¹⁾, den man zugleich als Methode für diese Reduktion benutzen kann.

Es seien die Differentialgleichungen in der Form gegeben:

$$(26) \quad \frac{dx_1}{dt} = X_1, \quad \frac{dx_2}{dt} = X_2, \quad \dots \quad \frac{dx_f}{dt} = X_f.$$

Man betrachte eine Integralinvariante des Systems vom Typus

$$(27) \quad J = \int (\Xi_1 \delta x_1 + \Xi_2 \delta x_2 + \dots + \Xi_f \delta x_f) = \int \delta F,$$

d. h. ein Linienintegral, das im f -dimensionalen Raum der x_1, x_2, \dots, x_f zu einem festen Zeitpunkt ($\delta t = 0$) auf einem beliebigen Wege genommen, die Eigenschaft besitzt, sich mit der Zeit nicht zu ändern. Das ist nur dann möglich, wenn das Differential δF selbst von der Zeit unabhängig ist. Es muß also vermöge der Gleichungen (26) die Bedingung

$$(28) \quad \frac{d \delta F}{dt} = 0$$

identisch bestehen. Koenigs betont unter Bezugnahme auf Poincaré, daß man für jedes Gleichungssystem Ausdrücke δF , die dieser Bedingung genügen, finden kann.

Andererseits ist es bekannt, daß der Pfaffsche Ausdruck δF durch Koordinatentransformation stets auf die Form zurückgeführt werden kann:

$$(29) \quad \delta F = z_1 \delta y_1 + z_2 \delta y_2 + \dots + z_p \delta y_p - \delta y,$$

1) Koenigs, Compt. rend. 121. p. 875. 1895.

wo die y und z *unabhängige* Variable sind (Pfaffsches Problem).
 Im besonderen ist auch der Fall $\delta y = 0$ möglich.

Der Satz von Koenigs besteht nun darin, daß die so aufgefundenen Koordinaten z_i und y_i kanonische Variable sind, so daß sich die neuen Bewegungsgleichungen wie folgt schreiben lassen:

$$(30) \quad \dot{y}_i = \frac{\partial H}{\partial z_i}, \quad \dot{z}_i = -\frac{\partial H}{\partial y_i}.$$

Die Variable y geht in den Ausdruck der Hamiltonschen Funktion nicht explizite ein, sondern hängt mit ihr wie folgt zusammen:

$$(31) \quad \frac{dy}{dt} = \sum_i z_i \frac{\partial H}{\partial z_i} - H.$$

Als Beispiel können wir die Bewegungsgleichungen im Zeemaneffekt betrachten, wobei wir voraussetzen, daß man die relativistischen Korrektionsglieder vernachlässigen kann.

$$(32) \quad \begin{cases} m\ddot{x} + \frac{e^2 x}{r^3} + mf\dot{y} = 0, & m\ddot{y} + \frac{e^2 y}{r^3} = mf\dot{x} = 0, \\ m\ddot{z} + \frac{e^2 z}{r^3} = 0. \end{cases}$$

Dabei ist zur Abkürzung $f = eH$ gesetzt, wo H die magnetische Feldstärke bedeutet. Wir bringen die Gleichungen zunächst auf die Form (26):

$$(33) \quad \begin{cases} \dot{x} = \frac{p_x}{m}, & \dot{y} = \frac{p_y}{m}, & \dot{z} = \frac{p_z}{m}, \\ \dot{p}_x + fp_y = -\frac{e^2 x}{r^3}, & \dot{p}_y - fp_x = -\frac{e^2 y}{r^3}, & \dot{p}_z = -\frac{e^2 z}{r^3} \end{cases}$$

und bilden den folgenden zeitlich invarianten Differentialausdruck:

$$(34) \quad \begin{cases} \delta F = \left(p_x + \frac{mf}{2}y\right)\delta x + \left(p_y - \frac{mf}{2}x\right)\delta y + p_z\delta z \\ + \int \left\{ \left(\frac{e^2 x}{r^3} + \frac{f}{2}p_y\right)\delta x + \left(\frac{e^2 y}{r^3} - \frac{f}{2}p_x\right)\delta y + \frac{e^2 z}{r^3}\delta z \right\} dt \\ + \frac{1}{m} \int \left\{ \left(p_x + \frac{mf}{2}y\right)\delta p_x + \left(p_y - \frac{mf}{2}x\right)\delta p_y + p_z\delta p_z \right\} dt. \end{cases}$$

Man verifiziert leicht, daß vermöge der Gleichungen (39) die Bedingung

$$\frac{d\delta F}{dt} = 0$$

erfüllt ist und kann diesen Ausdruck noch etwas einfacher schreiben:

$$(34) \left\{ \begin{aligned} \delta F &= \left(p_x + \frac{mf}{2} y \right) \delta x + \left(p_y - \frac{mf}{2} x \right) \delta y + p_z \delta z \\ &+ \delta \int \left\{ -\frac{e^2}{r} + \frac{f}{2} (p_y x - p_x y) - \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right\} dt. \end{aligned} \right.$$

Nach Einführung von neuen Koordinaten durch die Beziehungen:

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} x &= \xi \cos \frac{ft}{2} - \eta \sin \frac{ft}{2}, & p_\xi &= m \dot{\xi}, \\ y &= \xi \sin \frac{ft}{2} + \eta \cos \frac{ft}{2}, & p_\eta &= m \dot{\eta}, \\ z &= \zeta, & p_\zeta &= m \dot{\zeta}, \end{aligned} \right.$$

erhält δF genau die in (29) gegebene Form eines reduzierten Pfaffschen Ausdrucks:

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta F &= p_\xi \delta \xi + p_\eta \delta \eta + p_\zeta \delta \zeta - \delta y, \\ y &= \int \left\{ \frac{e^2}{r} - \frac{mf^2}{8} (\xi^2 + \eta^2) + \frac{1}{2m} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2) \right\} dt. \end{aligned} \right.$$

ξ , η , p_ξ , p_η sind demnach kanonische Koordinaten und die Hamiltonsche Funktion ist nach (31):

$$(37) \quad H = \frac{1}{2m} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2) - \frac{e^2}{r} + \frac{mf^2}{8} (\xi^2 + \eta^2).$$

Dementsprechend werden die Bewegungsgleichungen nach (30):

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} \dot{p}_\xi &= -\frac{e^2 \xi}{r^3} - \frac{mf^2}{4} \xi, & \dot{p}_\eta &= -\frac{e^2 \eta}{r^3} - \frac{mf^2}{4} \eta, & \dot{p}_\zeta &= -\frac{e^2 \zeta}{r^3}, \\ \dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{m}, & \dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{m}, & \dot{\zeta} &= \frac{p_\zeta}{m}. \end{aligned} \right.$$

Nach dem geometrischen Sinn der Gleichungen (35) können wir dies Resultat so auffassen, daß man zu einem benachbarten Problem übergehen muß, welches durch Abspalten einer Präzessionsbewegung um die z -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit $f/2$ aus dem vorgelegten entsteht. Dann haben die Kräfte

ein Potential und die Hamiltonsche Funktion ist die Gesamtenergie des Systems vom Standpunkt des präzessierenden Beobachters. Die Form des Ausdrucks (37) zeigt, daß die ζ -Achse eine ausgezeichnete Richtung bedeutet. Damit ist die Frage auf die einfachere eines Systems mit Kräftefunktion zurückgeführt. Allerdings ist dieses neue System nur für die Quantenbedingungen maßgebend, für die Anwendung der Frequenzbedingung wird man auf das Ursprüngliche zurückgehen müssen.

Es ist zu betonen, daß die von uns für den Zeemaneffekt gemachten Ansätze nur dann richtig sind, wenn man den Einfluß der relativistischen Veränderlichkeit der Masse vernachlässigen kann (vgl. Schluß des letzten Paragraphen). Streng genommen haben wir nämlich außer der magnetischen Präzession noch eine relativistische, und unsere Betrachtungen setzen voraus, daß die magnetische stark dominiert. Bei schwachen Feldern ist dies in Wirklichkeit nicht mehr der Fall, und es wäre dann nötig, die Bewegungsgleichungen im Magnetfeld mit Berücksichtigung der Relativität auf die kanonische Form zu bringen.

München, Juli 1916.

(Eingegangen 9. August 1916.)

3. Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen; von F. v. Hauer.

Grundlegende Vorstellungen.

Die Vorstellungen, die der gegenwärtigen Theorie der elektrischen und Wärmeleitung in Metallen zugrunde liegen, sind vor mehr als vierzig Jahren von Wilhelm Weber¹⁾ entwickelt worden.

Weber führt l. c. aus: „In den Metallen sind neben den Atomen noch elektrisch geladene Teilchen, die teils frei beweglich sind und teils Schwingungen um die Atome ausführen und die Ursache für die Leitung der Elektrizität und Wärme sowie für die magnetischen Erscheinungen bilden.“ Er setzt ferner auseinander, daß durch ein elektrisches Feld diese freien elektrischen Teilchen zum Strömen veranlaßt werden und eine Vermehrung ihrer lebendigen Kraft erfahren, bis das Teilchen mit einem Atom zusammenstößt; dann beginnt es Schwingungen um das Atom auszuführen und setzt somit seine Energie, d. h. die Energie des elektrischen Stromes, in Wärmeenergie um. Endlich weist er noch darauf hin, daß die Wärmeleitung in Metallen durch die nämlichen Teilchen hervorgerufen zu sein scheint.

Diese Vorstellungen sind später von W. Giese²⁾ noch weiter ausgeführt worden.

In eine mathematische Form gebracht und zu einer Theorie ausgearbeitet wurden sie zuerst von Riecke im Jahre 1898 und kurz darauf (1900) von Drude.^{3, 4)} Da die

1) W. Weber, Über die Bewegungen der Elektrizität in Körpern von molekularer Konstitution. Pogg. Ann. 6. p. 1. 1875; vgl. besonders Abschnitt 4, p. 30.

2) W. Giese, Grundzüge einer einheitlichen Theorie der Elektrizitätsleitung. Wied. Ann. 37. p. 576. 1889.

3) E. Riecke, Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme. Ann. d. Phys. 66. p. 353. 1898; 66. p. 545. 1199. Über das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Metalle. Ann. d. Phys. 2. p. 835. 1900.

4) P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. 1. p. 566. 1900; 3. p. 369. 1900.

Drudesche Darstellung bei weitem einfacher ist und das erhaltene Resultat bei beiden bis auf den Zahlenfaktor gleich ist, folgen wir im wesentlichen dieser.

Wir nehmen demzufolge an, daß die im Innern eines Metalles sich bewegenden elektrischen Teilchen negativ geladen seien und sehen sie als identisch mit den die Kathodenstrahlen bildenden Teilchen, den Elektronen¹⁾, an und schreiben ihnen also eine Ladung

$$e = 4,69 \cdot 10^{-10} \text{ elektrost. Einh.} = 1,565 \cdot 10^{-20} \text{ elmg. CGS.}$$

zu. Diese Elektronen sollen teils frei herumfliegen, ähnlich den Molekülen eines Gases, teils sollen sie an die Metallatome gebunden sein. Wir nehmen an, daß zwischen den freien und den gebundenen Elektronen ein Dissoziationsgleichgewicht besteht. Wenn die Elektronen im Metall wie Gasmolekel herumfliegen, können wir ihre Geschwindigkeit durch das Maxwell'sche Verteilungsgesetz bestimmen. Die Rechnungen, die in dieser Weise von Lorentz durchgeführt worden sind, werden dadurch bedeutend langwieriger. Das Ergebnis ist die gleiche Formel; nur der Zahlenfaktor ist geändert. Wir bleiben daher bei der einfacheren Darstellung und rechnen wie Drude mit einer mittleren Geschwindigkeit der Elektronen.

Die Riecke-Drude-Lorentzsche Formel.

Um die elektrische Leitfähigkeit zu ermitteln, berechnen wir den Strom, der im Metall beim Anlegen einer elektromotorischen Kraft entsteht. Es sei die elektrische Feldstärke im Metall \mathcal{E} ; dann ist die Beschleunigung, die ein Elektron erfährt, gleich $\mathcal{E}e/m$, wo m die Masse des Elektrons bedeutet. Es sei t die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen des Elektrons; sie ist gleich l/v , wenn l die mittlere freie Weglänge und v die mittlere Geschwindigkeit bedeutet. Wir rechnen ebenso mit einer mittleren freien Weglänge wie mit einer mittleren Geschwindigkeit aus den eben angeführten Gründen. Dann ist die hervorgerufene Beschleunigung am Ende der freien Weglänge, also unmittelbar vor einem neuen Zusammenstoß, gleich

$$\mathcal{E} \frac{e}{m} t = \mathcal{E} \frac{e}{m} \frac{l}{v}.$$

1) H. A. Lorentz, Arch. Néerl. (2) 10. p. 336. 1905.

Die (mittlere) Geschwindigkeitszunahme während des freien Weges ist somit

$$\frac{1}{2} \mathfrak{E} \frac{e}{m} \frac{l}{v}.$$

Da nun jedes der n freien Elektronen eines Kubikzentimeters neben der ungeordneten, nach allen Richtungen zufällig verteilten Geschwindigkeit v einen solchen Geschwindigkeitszuwachs in der Richtung der Feldstärke erlangt, so tragen sie in einer Sekunde durch ein Quadratzentimeter des Querschnittes die Ladung

$$n e \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{l}{v} \mathfrak{E}.$$

Die Stromstärke pro Quadratzentimeter Querschnitt ist also, wenn σ das elektrische Leitvermögen bedeutet, gleich

$$j = \sigma \mathfrak{E} = \frac{1}{2} n \frac{e^2}{m} \frac{l}{v} \mathfrak{E},$$

daraus das elektrische Leitvermögen

$$(A) \quad \sigma = \frac{1}{2} \frac{e^2}{m} \frac{n l}{v}.$$

Auf dieser Formel (abgesehen von den Unterschieden im Zahlenfaktor) bauen sich fast alle späteren Arbeiten über elektrische Leitfähigkeit der Metalle auf.

Eine Ausnahme hiervon bildet die Theorie von Thomson.¹⁾ Dieser nimmt an, die Atome des Metalles bildeten eine Art elektrischer Duplets. Eigentlich freie Elektronen gäbe es nicht; aber aus diesen Duplets könnte sich manchmal ein Elektron losreißen und sich an das nächste angliedern. Unter der Einwirkung eines elektrischen Stromes sollen sich diese Duplets in eine bestimmte Richtung einstellen; dann wird durch den Übergang der Elektronen, der jetzt nicht mehr vorzugslos nach allen Richtungen gleichmäßig erfolgt, eine elektrische Strömung hervorgerufen.

Auf eine Kritik der Thomsonschen Theorie soll hier nicht ausführlich eingegangen werden. Es sei nur auf den von Königsberger und Weiss erwähnten Umstand hin-

1) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie; deutsch von S. Siebert, Sammlung Wissenschaft. Bd. 25.

2) J. Königsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. 35. p. 1. 1911; vgl. p. 45.

gewiesen, daß nach dieser Theorie beim Schmelzen eine starke Vergrößerung der Leitfähigkeit eintreten müßte, da der Widerstand der Molekel gegen die richtende elektrische Kraft in flüssigem Zustande sicherlich bedeutend geringer ist als im festen; tatsächlich tritt jedoch fast stets eine Verringerung der Leitfähigkeit beim Schmelzen auf. Wir werden gerade auf diesem Punkt noch ausführlich zu sprechen kommen.

Das Wiedemann-Franzsche Gesetz.

Für die Wärmeleitfähigkeit liefert uns die Elektronentheorie ebenfalls eine Formel, wenn wir annehmen, daß die Leitung der Wärme nur durch die Elektronen, nicht aber durch die Atome des Metalles vermittelt wird. Wir gehen dabei wie üblich von einem Satze der Gastheorie aus, der besagt: Besteht für eine Größe, von der auf jedes Molekel der Anteil G entfällt, ein Gefälle dG/dx , so wird durch ein Quadratcentimeter pro Sekunde von der Größe die Menge

$$\Gamma = \frac{1}{3} n \cdot l \cdot v \frac{dG}{dx}$$

transportiert, wenn n die Zahl, l die mittlere freie Weglänge und v die Geschwindigkeit der Molekel bedeuten. Ist n von der Temperatur abhängig, so besteht außerdem ein Dichtegefälle und ein daraus sich ergebender Diffusionsstrom. Da wir aber annehmen, daß die ganze Wärmeleitung durch die Elektronen vermittelt wird (abgesehen von der inneren Wärmestrahlung) und durch den Wärmestrom kein elektrischer Strom hervorgerufen wird, so ist, wenn wir nur eine Art geladener Teilchen annehmen, der ganze Wärmetransport durch den obigen Ausdruck gegeben.¹⁾ Daraus ergibt sich, wenn L die lebendige Kraft des Elektrons bedeutet, die Wärmeleitfähigkeit k zu

$$k = \frac{1}{3} n \cdot l \cdot \sqrt{L \frac{2}{m} \frac{dL}{dT}}.$$

Und durch Verbindung mit der Formel für die elektrische Leitfähigkeit erhalten wir das Verhältniß der beiden

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3e^2} L \frac{dL}{dT}.$$

Drude setzt l. c. L gleich der lebendigen Kraft eines Gasmolekels bei der absoluten Temperatur T , also gleich αT

1) Vgl. P. Drude, l. c.

($\alpha = 2,02 \cdot 10^{-16} T$), und erhält so das Wiedemann-Franz'sche Gesetz in der bekannten Form

$$(B) \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T.$$

Der Zahlenfaktor ist hierbei wieder bei den verschiedenen Theorien verschieden.

Es zeigte sich jedoch, daß bei tiefen Temperaturen stets regelmäßige und bedeutende Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz eintreten, die auf eine Unrichtigkeit der Formel hinweisen. Zuerst Königsberger¹⁾ und dann Herzfeld²⁾ schlugen vor, die lebendige Kraft des Elektrons nicht gleich der eines Gasmolekels von der entsprechenden Temperatur zu setzen, sondern sie durch die Formel für einen Planckschen Resonator darzustellen. Herzfeld setzt sie dementsprechend gleich

$$\frac{1}{2} \frac{h \nu}{e^{kT} - 1}$$

(ν die Frequenz, $h = 6,548 \cdot 10^{-27}$, $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$). Von vornherein ist die eine Annahme so gut möglich wie die andere; doch wird die Annahme von Königsberger und Herzfeld durch die Temperaturabhängigkeit von σ/k sehr gut bestätigt. Herzfeld³⁾ berechnet nach obiger Formel mit passend gewähltem ν den Ausdruck σ/k und findet gute Übereinstimmung mit der Beobachtung, wie die folgenden, der genannten Arbeit von Herzfeld entnommenen Zahlen⁴⁾ zeigen.

Cu $\frac{h \nu}{k} = 57,77$	T (abs.)	$\frac{k}{\sigma T}$ ber.	$\frac{k}{\sigma T}$ beob.	Abweich. in %
	373	2,363	2,35	+ 0,5
	291	2,313	2,32	- 0,3
	273	2,296	2,30	- 0,2
	248	2,27	2,28	- 0,4
	223	2,236	2,26	- 1,1
	198	2,196	2,23	- 1,5
	173	2,143	2,17	- 1,4
	148	2,071	2,07	+ 0,05
	123	1,975	1,97	+ 0,25
	113	1,925	1,92	+ 0,25
	103	1,868	1,58	+ 1

1) J. Königsberger, Vortrag auf der 83. Naturforscherversammlung zu Karlsruhe 1911; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 934. 1911.

2) K. Herzfeld, Wiener Berichte 122. IIa. 1912.

3) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41. p. 27. 1913.

4) Nach Ch. H. Lee, W. Jäger und H. Diesselhorst.

**Die elektrische Leitfähigkeit als Energiefunktion und der
scheinbare Leitfähigkeitssprung beim Schmelzen.**

Ist es so durch den Verlauf des Leitverhältnisses als Funktion der Temperatur fast sichergestellt, daß die Energie des Elektrons durch die gleiche Formel wie die Energie eines Planckschen Resonators dargestellt werden muß, so wurde andererseits für die Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur schon früher auf den Zusammenhang mit der Energieänderung hingewiesen. Zuerst in einer Arbeit von Nernst¹⁾, der empirisch einen analogen Verlauf für den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und der Atomwärme findet. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes nähert sich nach Clausius dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase, die Atomwärme nach dem Dulong-Petitschen Gesetz auch einer universellen Konstanten. Dies führt ihn zur Planckschen Strahlungsformel als Formel für den elektrischen Widerstand. Diese muß jedoch hierbei etwas modifiziert werden, um dem Einflusse der Verunreinigungen des Metalles auf den Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes Rechnung tragen zu können. Nernst fand nun, daß hierzu das Beifügen einer additiven Konstante genügt, und zwar ganz allgemein, unabhängig von der Darstellung durch die Plancksche Formel. Es seien hier zwei von Nernst angegebene Zahlenreihen für das Verhältnis des Widerstandes bei der Temperatur T (abs.) zu dem bei der Temperatur von 0°C angeführt, um zu zeigen, bis zu welchem Grade diese Beziehung richtig ist.

$$\text{für Pb} \quad W = \frac{0.1626}{e^{\frac{98}{T}} - 1} + 0,00070$$

T abs.	W beob.	W ber.
14,39	0,01311	0,01315
18,02	0,02314	0,02312
20,31	0,03032	0,03030
56,48	0,17129	0,1703
68,57	0,21742	0,2204
273,09	1,0000	(1,196)

1) W. Nernst, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen, III. Berliner Ber. 1911. p. 306.

$$\text{für Pt } W = \frac{0,583}{\frac{110}{e^{\frac{T}{T-1}}}} + 0,0021$$

T abs.	W beob.	W ber.
20,45	0,0237	0,0238
22,6	0,02585	0,0256
28,2	0,0333	0,0331
34,1	0,0443	0,0452
56,9	0,1200	0,1197
273,09	1,0000	(1,196)

Anders ausgedrückt wurde dieser Zusammenhang zwischen Energie und Widerstand durch Grüneisen¹⁾, der (ebenfalls empirisch) fand, daß der Widerstand dem Produkte aus Temperatur und Atomwärme proportional sei. Zur Darstellung des Satzes seien hier einige Messungen von Meissner²⁾ angeführt. Der Widerstand ist hiernach, wenn c die Atomwärme bedeutet und der Widerstand bei 0° C gleich 1 gesetzt wird,

$$r = \frac{T c_p}{T_0 c_{p0}} \quad \text{und} \quad \frac{dr}{dT} = \frac{1}{T_0 c_{p0}} \left(T \frac{dc_p}{dT} + c_p \right)$$

	T	r beob.	$10^3 \frac{dr}{dT}$ beob.	r ber.	$10^3 \frac{dr}{dT}$ ber.
Cu ₁	273,1	1	4,8	1	4,3
	90,7	0,187	4,4	0,20	4,2
	20,7	0,0027	0,16	0,0020	0,39
Pb	273,1	1	4,1	1	4,0
	91,7	0,303	3,7	0,304	4,0
	21,8	0,035	3,4	{ < 0,034 0,036	{ — 2,2

Auch Schimank³⁾ zeigte das Bestehen einer solchen Beziehung in seiner Arbeit „Über das Verhalten des elektrischen Widerstandes von Metallen bei tiefen Temperaturen“. Trägt man nach ihm den elektrischen Widerstand verschiedener Metalle als Funktion der Temperatur auf, so bilden diese Kurven die gleiche Reihenfolge wie die βr -Werte der Substanzen.

1) E. Grüneisen, Über den Einfluß von Temperatur und Druck auf den elektrischen Widerstand der Metalle. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 186. 1913.

2) W. Meissner, Thermische und elektrische Leitfähigkeit einiger Metalle. Ann. d. Phys. 47. p. 1001. 1915.

3) H. Schimank, Ann. d. Phys. 45. p. 706. 1914 und Berichtigung hierzu Ann. d. Phys. 46. p. 176. 1915.

Bevor wir auf Versuche einer theoretischen Deutung eingehen, sei noch eine gesetzmäßige Beziehung mitgeteilt, die merkwürdigerweise bei den bisherigen Untersuchungen entgangen ist.

Der beim Schmelzen auftretende Sprung in der Leitfähigkeit der Metalle verschwindet in den meisten Fällen, wenn wir die Leitfähigkeit nicht als Funktion der Temperatur, sondern der Energie auftragen.

In der Tabelle der nächsten Seite sind die in der Literatur auffindbaren Zahlen für das Verhältnis: Widerstand in festem Zustand dividiert durch Widerstand in flüssigem Zustand gegeben. Daneben befinden sich die nach obiger Beziehung berechneten Zahlen. Um die Berechnung durchführen zu können, sollte eigentlich der funktionelle Zusammenhang zwischen Energie und Widerstand gegeben sein. Man kann aber bei den hohen Temperaturen in genügender Annäherung eine lineare Abhängigkeit annehmen, die sich ja bei hoher Temperatur aus der annähernden Proportionalität des Widerstandes mit der Temperatur und der Konstanz der spezifischen Wärme ergibt. Bezeichnen wir mit E die Energie, so können wir den „Energiekoeffizienten“ des Widerstandes dW/dE gleich setzen

$$\frac{dW}{dE} = \frac{dW}{dT} \frac{dT}{dE} = \frac{\alpha}{c},$$

wo α den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und c die spezifische Wärme bedeutet. Wir erhalten dann das Verhältnis

$$(1) \quad \frac{W_{\text{flüssig}}}{W_{\text{fest}}} = 1 + \frac{\alpha}{c} \varrho,$$

wo ϱ die Schmelzwärme bedeutet. Die beiden Größen α und c sind freilich wieder nicht konstant in strengem Sinne; doch wollen wir sie mit Rücksicht auf die hohen Temperaturen des Schmelzpunktes als konstant betrachten. Die hierdurch bedingten Fehler sind kleiner als die Abweichungen infolge der Unsicherheit der Messungen. Diese Abweichungen sind wohl nur zum Teil auf die Schwierigkeiten der Aufgabe zurückzuführen; zum größeren Teil dürften sie in der Verschiedenheit des Materials, in Verunreinigungen ihren Grund haben. Um einen Überblick hierüber zu geben, sind der Tabelle auch die zur Berechnung verwendeten Zahlen beigegeben.

Metall	S*	σ_{fest}^*	$\sigma_{\text{flüssig}}^*$	α^*	$1 + \frac{\alpha}{\sigma}$	$\frac{W_{\text{flüss.}}}{W_{\text{fest.}}}$	Beobachter
Blei . . .	$\left. \begin{matrix} 5,36 & 5,37 \\ 5,37 & 5,32 \\ 6,5 \end{matrix} \right\}$	0,0344	0,0356	$0,004039 + 0,0,8117 t$ $+ 0,0,3214 t^2$ (von 0—325°)	1,74	$\begin{matrix} 1,9 & ^1) \\ 1,95 & ^2) \end{matrix}$	¹⁾ de la Rive, C. r. 57. p. 698 ²⁾ Vincentini und Omodei, Nuovo Cim. 27.
Cadmium . .	13,7	0,0617	—	$0,004021 + 0,0,9475 t$ $+ 0,0,305 t^2$ (von 0—316°)	2,04	$\begin{matrix} 1,8 & ^1) \\ 1,97 & ^2) \\ 1,96 & ^3) \end{matrix}$	¹⁾ Vassura, Nuovo Cim. 31 ²⁾ Guntz u. Broniewski, J. d. chem. Phys. 7. p. 464
Gallium . .	19,1	0,079	0,0802	—	—	0,47	Guntz u. Broniewski, J. d. chem. Phys. 7. p. 464
Kalium . .	$\left. \begin{matrix} 15,7 \\ 13,61 \end{matrix} \right\}$	0,192	0,225	0,00581	1,44	$\begin{matrix} 1,44 & ^1) \\ 1,44 & ^2) \\ 1,69 & ^3) \end{matrix}$	¹⁾ Bernini, Physik. Zeitschr. V ²⁾ Mathiesen, Ann. 100. (1857) der abweich. Wert ist durch die Methode entstanden
Natrium . .	$\left. \begin{matrix} 31,7 \\ 17,5 \end{matrix} \right\}$	0,297	0,333	0,00439	1,36	$\begin{matrix} 1,35 & ^1) \\ 1,37 & ^2) \\ 1,70 & ^3) \end{matrix}$	¹⁾ für den 2. Wert gilt das gleiche wie oben
Quecksilber .	$\left. \begin{matrix} 2,84 \\ 2,75 \\ 2,85 \end{matrix} \right\}$	0,329	0,0334	$0,00407$ (flüssig: 0,000894!)	? 1,3	$\begin{matrix} 4,04 \\ 4,1 & ^1) \\ 4,08 & ^2) \\ 4,9 & ^3) \end{matrix}$	Devar u. Fleming, F. R. 60. p. 67 ¹⁾ Weber, Ann. 25. (1885) ²⁾ Cailliet u. Blonty, C. r. 100 Baltruszytis, Krak. Anz. 1911 1,3,3,3)
Wismut . .	$\left. \begin{matrix} 12,6 \\ 12,4 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} 0,3028 \\ \text{(bei } 100^\circ) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,363 \\ (236 - 350^\circ) \end{matrix}$	$\begin{matrix} ? 0,00454 (18 - 100^\circ) \\ 0,001176 + 0,0,5532 t \\ + 0,0,1289 t^2 \end{matrix}$?	$\begin{matrix} 0,46 & ^1,2,3,4) \end{matrix}$	
Zink . . .	$\left. \begin{matrix} 28,1 \\ 28 \end{matrix} \right\}$	0,122	0,178	0,05419	1,96	$\begin{matrix} 2,0 & ^1) \end{matrix}$	¹⁾
Zinn . . .	$\left. \begin{matrix} 13,3 \\ 14,25 \\ 13,6 \\ 14,65 \\ 14,05 \end{matrix} \right\}$	0,0587	0,0637	0,00495	2,18	$\begin{matrix} 2,2 & ^1) \\ 2,12 & ^2) \\ 2,21 & ^3) \\ 2,10 & ^4) \end{matrix}$	¹⁾ ²⁾ ³⁾ ⁴⁾ Siemens, Pogg. Ann. 113
Thallium . .	—	—	—	—	—	$\begin{matrix} 2,0 & ^1) \\ 0,7 & ^2) \end{matrix}$	¹⁾
Antimon . .	—	—	—	—	< 1	0,7	Guntz u. Broniewski
Cäsium . .	—	—	—	—	—	1,7	Guntz u. Broniewski

Für Lithium (2,51), Rubidium (1,56), Tellur (2,1) fehlen die zur Berechnung notwendigen Zahlen.

* Nach Landolt-Börnsteins Physikal.-chem. Tabellen. 4. Aufl.

** Es werden auch negative Temperaturkoeffizienten angegeben von Ettingshausen u. Nernst sowie Weber; vgl. Ann. 34. p. 580. 1888.

*** Zitiert teils nach Wagner, Leitfähigkeit der Metalle beim Schmelzen, Ann. 33. p. 1480. 1910, teils nach den Originalarbeiten.

Bei Hg scheint irgend eine sekundäre Ursache den hohen, von der gefundenen Gesetzmäßigkeit stark abweichenden Wert hervorzurufen; darauf weist schon die hohe, von den übrigen beträchtlich verschiedene Zahl hin, ferner auch der Sprung, den der Temperaturkoeffizient des Widerstandes beim Schmelzen macht. Für Wismut und Antimon hat die Leitfähigkeitsänderung ein anderes Vorzeichen; der Widerstand des flüssigen Metalles ist hier kleiner als der des festen. Eine Berechnung nach der obigen Art und Weise hätte natürlich hier keinen Sinn, weil ja da eine Proportionalität zwischen Energie und Widerstand auch nicht annähernd bestehen kann. Immerhin weist der negative Temperaturkoeffizient des Antimons darauf hin, daß auch hier die vor dem Schmelzpunkt geltende Beziehung zwischen Energie und Widerstand auch noch für den Schmelzprozeß gilt. Bei Wismut werden sowohl positive als negative Temperaturkoeffizienten angegeben (vgl. die Anmerkung bei der Tabelle). Da läßt sich also nichts berechnen. Da Wismut und Antimon ja verschiedene elektrische Absonderlichkeiten aufweisen, wird man auch über diese Ausnahmestellung nicht überrascht sein.

Im übrigen aber findet sich die angegebene Beziehung innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen und der Berechnungsweise bestätigt. Zweifel könnten höchstens noch beim Blei sein; es ist aber dabei zu beachten, wie groß die Unsicherheit in den Angaben ist.

Bei der Betrachtung der Zahlen fällt auf, daß die meisten Werte nahe an 2 liegen. Von E. Wagner¹⁾ wurde schon darauf hingewiesen, daß meist einfache Zahlenverhältnisse auftreten, wie $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, 2, 4. Er sucht dies dadurch zu erklären, daß er annimmt, die freie Weglänge der Elektronen werde beim Schmelzen wegen einer Spaltung der Molekel bzw. einer Assoziation sprungweise geändert. Er setzt die freie Weglänge verkehrt proportional der Zahl der Teilchen, die Hindernisse für die Elektronen bilden; wenn diese sich nun beim Schmelzen vervielfachen durch einen Atomzerfall, so würde der Widerstand auf ein Vielfaches seines Wertes im festen Zustande springen.

1) E. Wagner, Über gesetzmäßige Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle beim Schmelzen. Ann. d. Phys. 33. p. 1484. 1910.

Die Annahme E. Wagners einer Dissoziation beim Schmelzpunkte scheint nicht richtig zu sein; denn diese müßte sich noch anders bemerkbar machen. Es müßte die spezifische Wärme im flüssigen Zustande unmittelbar über der Temperatur des Schmelzpunktes doppelt so groß sein für die Metalle, deren Widerstand beim Schmelzen verdoppelt wird. Das ist aber durchaus nicht der Fall, wie die Zahlen der Tabelle (p. 197) zeigen.

Auf der Suche, ob das häufige Auftreten des Zweiers beim Leitfähigkeitssprung etwa auf einer Beziehung zwischen der Energie des Metalles beim Schmelzpunkt und der Schmelzwärme beruhe, wurde gefunden, daß die Schmelzwärme in etwa der Hälfte der bekannten Fälle nahe gleich ist einem Drittel des Energieinhaltes, also der Energie eines Freiheitsgrades. • Setzen wir der Einfachheit halber den Energieinhalt eines Grammatoms gleich $3 \cdot N \cdot k \cdot T$ (N = Zahl der Molekel im Mol; k = Boltzmannsche Konstante). Wir sollten natürlich eigentlich die Funktion von Einstein¹⁾

$$\frac{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}$$

oder besser den von Debye²⁾ gegebenen Ausdruck setzen:

$$\int_0^{\nu_m} \frac{\frac{h\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}{4\pi^5 \cdot 15} ;$$

aber bei der hohen Temperatur stellt das nur eine kleine Korrektur vor. Dann ist also die Schmelzwärme pro Grammatom gleich $N \cdot k \cdot T$ (T = Schmelztemperatur), und die Schmelzwärme auf ein Grammatom bezogen und in Calorien ausgedrückt

$$1,984 \frac{T_s}{A}.$$

Die Schmelzwärme pro Grammatom in Calorien ausgedrückt soll also ungefähr gleich der doppelten (abs.) Schmelztempe-

1) A. Einstein, Zur Planckschen Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. 22. p. 180. 1907.

2) P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. 39. p. 789. 1912.

ratur sein. Im folgenden sind die bekannten Schmelzwärmen der Metalle und die so berechneten Zahlen einander gegenübergestellt. Daß ungefähr die Hälfte der Zahlen übereinstimmt, kann wohl kaum auf einem Zufall beruhen.

Tabelle II.

	Schmelzwärme	Beobachter	$\frac{2 T_s}{A}$
Pb	5,86	Rudberg	5,9
	5,37	Person	
	5,37	Mazzotto	
	5,32	Spring	
	6,45	Robertson	
G	19,1	Berthelot	4
K	15,7	Joannis	13,4
	13,61	Bernini	
Cu	43,0	Richards	42,5
Na	31,7	Joannis	32
	17,7	Bernini	
Cd	13,7	Person	10,6
Pd	36,3	Violle	33,4
Pt	27,2	Violle	21,1
Hg	2,84	Person	2,3
	2,75	Pollitzer	
Ag	21,3	Person	23,6
Tl	7,2	Robertson	5,5
Bi	12,46	Person	5,1
	12,4	Mazzotto	
Zn	28	Mazzotto	21,2
Sn	13,3	Rudberg	8,4
	14,25	Person	
	14,65	Spring	
	13,6	Mazzotto	
	14,05	Robertson	

Irgend eine Gesetzmäßigkeit für das Auftreten ganzer Zahlen oder einfacher Zahlenverhältnisse bei den Messungen des Leitfähigkeitssprunges konnte aber, daraus nicht erschlossen werden.

Gewiß wäre eine genaue experimentelle Nachprüfung der für den Leitfähigkeitssprung angegebenen Beziehung sehr wünschenswert, bei der alle notwendigen Größen an einem

und demselben Material durchgeführt werden könnten, so daß die große Unsicherheit der Zahlen wegen der Strukturunterschiede und der Verunreinigungen beseitigt werden könnten. Ich glaube aber doch, daß die bekannten Angaben hinreichen, uns von der Notwendigkeit zu überzeugen, den elektrischen Widerstand der Metalle als Funktion der Energie und nicht der Temperatur darzustellen. Jede Formel, bei welcher die Änderung des Widerstandes bei seiner Erwärmung in erster Linie auf die Änderung der Temperatur zurückgeführt wird, muß notwendigerweise bei der Temperatur des Schmelzpunktes versagen. Einer solchen Formel zufolge sollte der Widerstand vor und nach dem Schmelzen gleich sein; wenn ein Sprung eintritt, so könnte dieser nur durch eine sekundäre Ursache hervorgerufen sein, und er stünde dann mit dem Temperaturkoeffizienten im festen Zustande in gar keinem Zusammenhange. Die richtige Widerstandsformel muß daher wenigstens in der Hauptsache den Widerstand als Funktion der Energie darstellen; wenn sie die Temperatur überhaupt explizit enthält, so kann dies nur in einer Form möglich sein, bei der die durch die Änderungen der Temperatur direkt hervorgerufenen Änderungen des elektrischen Widerstandes so gering sind, daß der damit verbundene Sprung des Leitverhältnisses beim Schmelzpunkt innerhalb der Unsicherheit der Zahlen der Tab. I fällt.

Während der Leitfähigkeitssprung beim Schmelzen früher für die Theorie eine bedeutende Schwierigkeit zu sein schien¹⁾, weist er nun nach der in Gleichung (1) aufgestellten Beziehung vielmehr den Weg, den die Theorie zu gehen hat.

Wir wollen nun dazu übergehen, aus der Drudeschen Formel, wie sie in Gleichung (A) dargestellt ist, das Gesetz der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes abzuleiten.

Die ersten Betrachtungen hierüber gingen von der schon erwähnten, von Drude eingeführten Beziehung aus, die lebendige Kraft eines Elektrons sei gleich der eines Gasmolekels von der entsprechenden Temperatur, also

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} k T.$$

1) Vgl. hierzu den Ausspruch Thomsons, Korpuskulartheorie, p. 74.

Setzt man dies in die Drudesche Formel ein, so erhält man

$$\sigma = \text{konst.} \frac{n l}{\sqrt{T}}.$$

Man schloß nun weiter¹⁾, da der Widerstand ungefähr proportional der absoluten Temperatur ist, müsse das Produkt $n \cdot l$ verkehrt proportional der Wurzel aus der Temperatur sein. Die Übereinstimmung mit dem Experiment konnte natürlich nur eine sehr rohe sein, da ja bei tiefer Temperatur der Widerstand viel rascher abfällt als die Temperatur. Daß diese Beziehungen nicht nur gestört werden durch irgend welche Vorgänge, sondern den Verhältnissen tatsächlich nicht entsprechen, geht aus unserer Betrachtung über den Leitfähigkeitssprung beim Schmelzen hervor.

Das gilt auch für die von Kamerlingh Onnes²⁾ aufgestellte Beziehung, daß der Widerstand proportional sei zu

$$\sqrt{\frac{Th\nu}{\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1}}.$$

Der erwähnten Beobachtung von Nernst, daß sich W in nicht zu weitem Temperaturgebiete durch die Plancksche Strahlungsformel darstellen läßt, folgte bald der Versuch einer theoretischen Begründung von Lindemann.³⁾ Die Abhandlung ist insofern sehr bemerkenswert, als sie der Forderung, den Widerstand als Energiefunktion darzustellen, vollauf genügt. Lindemann setzt hier ebenfalls mit Drude die Elektronengeschwindigkeit proportional der \sqrt{T} ; er nimmt aber gleichzeitig an, daß auch die Zahl der freien Elektronen proportional der \sqrt{T} sei, so daß sich beide Größen in der Formel für die Leitfähigkeit wegheben. Die Beziehung $n \sim \sqrt{T}$ wird aus der von Thomson⁴⁾ gegebenen Formel für den Thomsoneffekt erschlossen, derzufolge die Thomsonwärme μ gleich ist

$$\mu = \frac{1}{e} \left(\frac{k}{2} - kT \frac{d \lg n}{dT} \right).$$

1) Vgl. E. Riecke, *Physik. Zeitschr.* 10. p. 508. 1909.

2) Kamerlingh Onnes, *Comm. from the phys. Lab. of Leiden* 119, p. 23. 1911.

3) F. A. Lindemann, *Untersuchungen über die spezifische Wärme.* Berliner Ber. 1911. p. 316.

4) J. J. Thomson, l. c.

(Die Zeichen haben dabei die gleiche Bedeutung wie bisher.) Da μ klein, also die Differenz auf der rechten Seite ebenfalls klein ist, kann man angenähert schreiben

$$\frac{d \lg n}{dT} = \frac{1}{2T} \quad \text{und daraus} \quad n = \text{konst. } \sqrt{T}.$$

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes kommt also hauptsächlich zustande durch die Änderung der freien Weglänge der Elektronen. Diese wird aus der Amplitude der Atomschwingungen berechnet und so auf die Energie zurückgeführt. Er erhält schließlich dabei den Widerstand als eine quadratische Funktion der Wurzel aus der Energie, wobei aber eine Konstante den Messungen angepaßt werden muß. Für Ag setzt er z. B.

$$W = \frac{0,54}{\frac{160}{e^T} - 1} + \frac{0,3}{\sqrt{\frac{160}{e^T} - 1}} + 0,0018.$$

Richtig kann das nicht sein; denn der Ausdruck geht für große Werte von T über in

$$W = 0,0034 \cdot T + 0,023 \sqrt{T} + 0,0018,$$

während tatsächlich der Widerstand bei hohen Temperaturen immer nahe proportional T ist.

Unbefriedigend ist natürlich auch die Anwendung der Einsteinschen Formel für die Energie, die, wie Lindemann an der gleichen Stelle bemerkt, bei tiefen Temperaturen Abweichungen von den experimentellen Werten zeigt. Die spätere Formel von Debye für den Energieinhalt war damals noch nicht gegeben. Übrigens könnte natürlich auch sie nicht über die genannte Schwierigkeit hinweghelfen. Die Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz finden hier keine Erklärung.

Trotzdem diese Theorie neben den großen Bedenken, denen sie begegnet, manches für sich hat, wurde sie anscheinend von Lindemann selbst verlassen; denn in einer späteren Arbeit¹⁾ nimmt er an, Elektronenzahl und Geschwindigkeit seien Konstanten und die freie Weglänge der Energie verkehrt proportional. Dies führt natürlich wieder zu Schwierigkeiten mit dem Wiedemann-Franzschen Gesetz, auch mit der Formel für die Thomsonwärme, und schließlich ist der

1) F. A. Lindemann, Phil. Mag. Januar 1915. p. 127.

Widerstand bei tiefen Temperaturen auch gar nicht proportional dem Energieinhalt des Körpers.

Wir werden nach dem im Abschnitt über das Wiedemann-Franzsche Gesetz Gesagten die Drudesche Annahme für die Elektronengeschwindigkeit verlassen und mit Herzfeld annehmen, die mittlere Energie eines freien Elektrons sei

$$E = \frac{h\nu}{e \frac{h\nu}{kT} - 1},$$

wobei ν ein temperaturunabhängiger Wert zukommt. Für die Geschwindigkeitsverteilung können wir dabei immer noch das Maxwellsche Verteilungsgesetz annehmen.

Die Berechnung der Elektronenkonzentration.

Die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Temperatur müssen wir uns aus dem angenommenen Dissoziationsgleichgewicht der freien Elektronen im Metallinnern berechnen. Eine solche Berechnung wurde schon von Königsberger¹⁾ durchgeführt. Dieser nimmt an, der Vorgang bei der Abspaltung der Leitungselektronen wäre ein ähnlicher wie bei der Dissoziation des Ca-Carbonats in gasförmige Kohlensäure und Ca-Oxyd, oder beim Abdissoziieren des Kristallwassers als Dampf vom Kristall. Er erhält dann nach dieser Analogie aus der thermodynamischen Betrachtung des Dissoziationsgleichgewichtes die Formel

$$N = U \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

(N = Zahl der freien Elektronen, U = Gesamtzahl der Elektronen, Q = Dissoziationswärme, R = Gaskonstante.) Königsberger nimmt zunächst an, daß die Dissoziationswärme Q konstant sei; dann erweitert er den Ausdruck dadurch, daß er eine Temperaturabhängigkeit zuläßt, und stellt mit der so gewonnenen Formel Betrachtungen über das Leitvermögen der sogenannten schlechten Leiter (Nichtmetalle) an.

Ich glaube jedoch, mich der von Königsberger angenommenen Analogie für das Dissoziationsgleichgewicht der Elektronen durchaus nicht anschließen zu können. In den genannten Beispielen stellt doch die Kohlensäure und das

1) J. Königsberger u. K. Schilling, Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. Ann. d. Phys. **82**, p. 179. 1910; p. 216ff.

Ca-Carbonat zwei verschiedene räumlich getrennte Bestandteile dar, also zwei Phasen (im Sinne der Gibbsschen Phasenlehre), während die Elektronen und Metallatome nur eine Phase bilden. Sie entsprechen dem Zustande, der in der Theorie der thermodynamischen Gleichgewichte als verdünnte Lösung bezeichnet wird. Unter Lösung wird hierbei bekanntlich ein System in einer Phase verstanden, deren Aggregatzustand gleichgültig ist, bei welchem aber die Anzahl einer bestimmten Molekelart die Anzahl der anderen überwiegt. Die zahlreich vorhandene Molekelart wird als das Lösungsmittel, die andere als der gelöste Stoff bezeichnet.

Man könnte einwenden, daß die Bezeichnung verdünnte Lösung für das System Metallatom—positives Ion—freies Elektron erst gerechtfertigt ist, sobald sicher nachgewiesen ist, daß die Zahl der freien Elektronen bedeutend kleiner ist als die der Atome. Im allgemeinen wurde wohl stets angenommen, daß dies der Fall sei; die Tatsache, daß wir von der spezifischen Wärme der Elektronen nichts merken können, nötigt schon hierzu. Es ist aber dabei noch zu beachten, daß der Sinn der Forderung, die Zahl der gelösten Teilchen müsse klein sein gegen die Gesamtzahl, der ist, daß die Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen selbst vernachlässigt¹⁾ werden kann; und das ist es ja gerade, was in der Elektronentheorie stets gemacht wird: die Zusammenstöße der Elektronen untereinander werden vernachlässigt. Es wird also hiermit keine neue Annahme eingeführt.

Wir können dann die Gleichgewichtsbedingungen aus dem Satze ableiten, daß das thermodynamische Potential Φ für das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Atom, Ion und Elektron ein Maximum sein muß, also

$$\delta \Phi = 0,$$

wo

$$\Phi = n_1(\varphi_1 - R \lg c_1) + n_2(\varphi_2 - R \lg c_2) + n_3(\varphi_3 - R \lg c_3),$$

dabei soll sich der Index 1 auf die Atome, 2 auf die positiven Ionen und 3 auf die Elektronen beziehen, und es bedeutet n die Teilchenzahl und c die Konzentration der betreffenden Teilchengattung

$$\left(c_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3} \right).$$

1) Vgl. hierzu etwa Planck, Vorlesungen über Thermodynamik.

Sind dann weiter die Größen ν durch die ganzzahligen Verhältnisse gegeben:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3,$$

so gilt für den Zerfall eines Atoms in ein Ion und ein Elektron

$$\nu_1 = -1, \quad \nu_2 = +1, \quad \nu_3 = +1,$$

woraus wir schließlich die bekannte Gleichung erhalten:

$$2 \frac{d \lg c_3}{dT} = \frac{1}{R} \frac{r}{T^2}.$$

Dabei bedeutet r die bei der Dissoziation eines Grammatoms in Elektronen zu leistende Arbeit und R die Gaskonstante; statt c_3 können wir natürlich in der Gleichung direkt die Zahl der Elektronen setzen. Es ist also

$$(3) \quad \frac{d \lg N}{dT} = \frac{r}{2 R T^2}.$$

Nun haben wir noch die Dissoziationswärme r zu berechnen. Diese setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil ist die Wärmemenge, die aufgewendet wird, um jedem dissoziierenden Elektron die Energie E zu erteilen, der zweite die eigentliche Trennungsarbeit. Wir wollen diese Trennungsarbeit für ein Elektron mit q bezeichnen; sie ist uns zunächst unbekannt. In dem q steckt die Energie, die das Elektron in gebundenem Zustande schon hat, sowie die beim Verlassen des Atoms ausgestrahlte Energie. Wir erhalten demnach

$$\frac{d \lg N}{dT} = \frac{Nq + NE}{2 R T^2}$$

und daraus, da R gleich ist dem Produkte aus N und der Boltzmannschen Konstanten k ,

$$\lg N + \text{const.} = \int_0^T \frac{q}{2 k T^2} dT + \int_0^T \frac{E}{2 k T^2} dT.$$

Nun ist E nach Herzfeld gleichzusetzen

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1};$$

also können wir das zweite Integral ausführen, und es wird

$$J = \frac{1}{2} \int_0^T \frac{E}{k T^2} dT = \frac{1}{2} \int_0^T \frac{\beta\nu}{\frac{\beta\nu}{T} - 1} \frac{dT}{T^2} \quad \beta = \frac{h}{k}.$$

Setzen wir hierin

$$e^{\frac{\beta v}{T}} = x,$$

so ist das Integral J gleich

$$J = -\frac{1}{2} \int_{\infty}^{e^{\beta v/T}} \frac{dx}{x(x-1)} = -\frac{1}{2} \left[-\lg \frac{x}{x-1} \right]_{\infty}^{e^{\beta v/T}},$$

und da

$$\lim_{x=\infty} \lg \frac{x}{x-1} = 0,$$

so ist

$$J = \frac{1}{2} \lg \frac{e^{\frac{\beta v}{T}}}{e^{\frac{\beta v}{T}} - 1}.$$

Wir können also schließlich unser Integral in der Form schreiben:

$$J = \frac{1}{2} \frac{\beta v}{T} + \frac{1}{2} \lg \frac{E}{h v}$$

und daraus ergibt sich

$$\lg N + \text{const.} = \frac{1}{2} \lg \frac{E}{h v} + \frac{1}{2} \frac{\beta v}{T} + \int_0^T \frac{q}{2kT^2} dT,$$

also

$$(4) \quad N = N_0 \sqrt{E} e^{\frac{\beta v}{2T} + \int_0^T \frac{q}{2kT^2} dT}.$$

Daß in diesem Ausdrucke, wenigstens bei hoher Temperatur, die e -Potenz keine hervorragende Rolle spielt, werden wir schon nach dem über die Änderung des Widerstandes beim Schmelzen Gesagten annehmen müssen. Wir können uns aber auch durch die Theorie des Thomsons effektes hiervon noch genauer überzeugen. Für die Thomsonwärme ist eine Formel von Drude¹⁾ gegeben:

$$\mu = \frac{\alpha}{e} \left(1 - \frac{4}{3} T \frac{d \lg N}{dT} \right)$$

und eine ähnliche von Lorentz:²⁾

$$\mu = \frac{\alpha}{e} \left(1 - \frac{2}{3} T \frac{d \lg N}{dT} \right).$$

1) P. Drude, l. c. Ann. d. Phys. 1. p. 587. 1900.

2) H. A. Lorentz, Arch. Néerl. 2. p. 336. 1905.

Der Unterschied im Zahlenfaktor des zweiten Teiles beruht wieder auf den im Anfange erwähnten verschiedenen Annahmen der beiden Theorien. Wir werden es daher vorziehen, der Ableitung von Thomson¹⁾ zu folgen, die von dieser Unsicherheit frei zu sein scheint. Thomson sagt, wenn in einem Metallstabe verschieden temperierte Stellen sind, so müssen die dadurch bedingten Druckdifferenzen der Elektronen elektromotorische Kräfte erzeugen, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Es muß auf jedes Elektron die elektromotorische Kraft wirken:

$$\mathcal{E} e = \frac{1}{n} \frac{dp}{dx}$$

(n = Elektronenzahl im Kubikzentimeter, \mathcal{E} = Feldstärke, dp/dx = Druckgefälle der Elektronen). Strömt das Elektron von einer wärmeren Stelle des Metalles zu einer kälteren in der Entfernung dx , so muß gegen diese elektromotorische Kraft die Arbeit geleistet werden:

$$\mathcal{E} e dx = \frac{1}{n} \frac{dp}{dx} dx.$$

Dagegen gibt das Elektron beim Übergang zur kälteren Stelle lebendige Kraft ab, und zwar, wenn L die mittlere lebendige Kraft des Elektrons ist, die Größe

$$\frac{dL}{dx} dx.$$

Die Differenz der beiden gibt die vom Elektron verbrauchte Energie. Für den Druck p können wir setzen $\frac{2}{3} n L$ und erhalten so für den Übergang eines Elektrons von einer Stelle der Temperatur T zu einer der Temperatur $T + dT$ den Energieverbrauch

$$\frac{dL}{dT} - \frac{2}{3n} \frac{d(Ln)}{dT}.$$

Da der Strom i die Anzahl i/e Elektronen in der Zeiteinheit transportiert, erhalten wir für die Thomsonwärme μ die Gleichung

$$-i\mu dT = \frac{i}{e} \left(\frac{dL}{dT} - \frac{2}{3n} \frac{d(Ln)}{dT} \right)$$

und daraus

$$\mu = -\frac{1}{e} \left(\frac{1}{3} \frac{dL}{dT} - \frac{2}{3} L \frac{d \lg n}{dT} \right).$$

1) J. J. Thomson, Korpuskulatheorie der Materie, p. 75.

Das ist die von Thomson gegebene Formel; nur haben wir hier die lebendige Kraft des Elektrons zunächst nicht explizit dargestellt. Gegen diese Formel wird bei Herzfeld ein von Einstein stammender Einwurf vorgebracht, daß die Zwischenräume zwischen den Molekeln wie Kanäle wirken und daher bei Temperaturgefälle Druckdifferenzen hervorbringen könnten (vgl. die Arbeiten von Knudsen), so daß der Druck ein anderer würde als ohne die festen Molekel. Für unsere Betrachtungsweise, in der wir das System Ion—Atom—Elektron als Lösung ansehen, kann dieser Einwand wohl nicht gemacht werden; denn hier soll ja der Druck des gelösten Stoffes immer den Gasgesetzen gehorchen, und die Berechnung aus der lebendigen Kraft besteht also zu Recht.

Während aber Thomson nun nach der Drudeschen Annahme die lebendige Kraft des Elektrons gleichsetzt $\frac{3}{2} kT$, haben wir natürlich nach Herzfeld zu setzen

$$\frac{1}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{E}{2}$$

und haben dann

$$\mu = -\frac{1}{6e} \left(\frac{dE}{dT} - 2E \frac{d \lg n}{dT} \right).$$

Daraus berechnet sich die Elektronenkonzentration nach

$$\frac{d \lg n}{dT} = \frac{3e\mu}{E} + \frac{1}{2E} \frac{dE}{dT} = \frac{3e\mu}{E} + \frac{1}{2} \frac{d \lg E}{dT}$$

zu

$$(5) \quad n = n_0 \sqrt{E} e^{\int_0^T \frac{3e\mu}{E} dT}.$$

Der Exponent der e -Potenz ist klein; da die Thomsonwärme (in Erg und elmg. C.G.S.-Einheiten) von der Größenordnung 10^3 ist und E 10^{-14} (bei den betreffenden Temperaturen), so ist der Integrand von der Größenordnung 10^{-3} ; die e -Potenz kann sich demnach nicht stark mit T ändern. n ist also nahe proportional zu \sqrt{E} , in Übereinstimmung mit der aus der Dissoziationsbetrachtung gewonnenen Formel. Freilich kann das mit Sicherheit nur für nicht zu tiefe Temperaturen behauptet werden. Wenn μ etwa bedeutend langsamer mit T

abfällt als E , so könnte der Integrand bei tiefen Temperaturen größer werden, und der Faktor müßte dann berücksichtigt werden. Für großes T wäre diesfalls die e -Potenz nicht gleich 1, aber die T -Abhängigkeit doch gering, so daß für hohes T sicher gilt

$$N \sim \sqrt{E}.$$

Durch Vergleich der Formeln (4) und (5) können wir natürlich einen Ausdruck für die Thomsonwärme gewinnen, und es muß hiernach

$$\int_0^T \frac{3 e \mu}{E} dT = \int_0^T \left(\frac{q}{2 k T^2} - \frac{\beta \nu}{T^2} \right) dT + \text{const.},$$

also

$$(5b) \quad \mu = \frac{E}{3 e k T^2} (q - h \nu)$$

sein. Da wir q nicht kennen, nützt uns das nichts; wir können daraus nur den Schluß ziehen, daß q mit der Temperatur stark zunimmt, da μ mit der Temperatur meist wächst, E/T^2 aber ungefähr proportional $1/T$ ist.

Die Elektronenemission glühender Körper.

Für die Elektronenemission eines glühenden Metalles hat Richardson¹⁾ aus Betrachtungen über die Austrittsarbeit des Elektrons aus der Metalloberfläche die Beziehung abgeleitet, daß die Zahl der aus der Flächeneinheit der Oberfläche pro Sekunde austretenden Elektronen

$$\frac{\int_0^\infty n x \left(\frac{m}{2 k \pi T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2 k T} x^2} dx,}{\sqrt{2 \Phi / m}}$$

wo Φ die Austrittsarbeit eines Elektrons bedeutet, n die Zahl der freien Elektronen im Kubikzentimeter. Setzt man nun in dieser Formel, wie dies Richardson tat, n konstant, so erhält man durch Ausführen des Integrals den Strom pro Oberflächeneinheit des heißen Metalles zu

$$A T^{3/2} e^{-\frac{B}{T}}.$$

1) Cambridge Proc. (4) 11. p. 286. 1902.

Nach unseren Ausführungen ist jedoch $n = n_0 \sqrt{E}$; bei hohen Temperaturen können wir hierfür setzen $n = n_1 \sqrt{T}$, und haben statt des Richardsonschen Ausdruckes für den Strom

$$(6a) \quad i = \int_{\sqrt{2} \Phi / m}^{\infty} e n_1 \sqrt{T} x \left(\frac{m}{2 k \pi T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2 k T} x^2} dx = e n_1 \sqrt{\frac{m}{k \pi}} \frac{k T}{m} e^{-\frac{\Phi}{k T}}.$$

Wenn wir die Konstanten zusammenziehen:

$$(6b) \quad i = a T e^{-\frac{b}{T}}.$$

Im folgenden sind die aus beiden Ausdrücken sich ergebenden Werte mit den Messungen von Wilson¹⁾ verglichen.

T (in °C.)	beob. v. Wilson	ber. n. Richardson	ber. n. Formel (6)
1375	$1,57 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$1,56 \cdot 10^{-8}$
1408,5	3,43	3,33	3,43
1442	7,46	7,18	7,42
1476	15,2	15,3	15,4
1510	32,3	31,8	31,8
1545	63,8	64,5	63,8
1580	128	128,5	126

Man sieht, daß die aus Formel (6) berechneten Zahlen besser stimmen. Die maximale Abweichung beträgt hier nur 1,7 Proz., während die von Wilson nach der anderen Formel berechneten Zahlen Abweichungen von 5,8 Proz. zeigen, die noch dazu in den ersten drei Zahlen recht systematisch aussehen.

Aus Formel (6) und den Messungen von Wilson können wir die Zahl der freien Elektronen berechnen. Wir finden demnach für hohe Temperaturen pro Kubikzentimeter für (Pt)

$$n_{Pt} = 1,7 \cdot 10^{18} \sqrt{T}.$$

Für niedrigere Temperaturen hätten wir zu setzen $n = n_0 \sqrt{E}$ und die Konstante n_0 so zu bestimmen, daß die Ausdrücke für großes T zusammenfallen. Die Zahl der freien Elektronen ist also klein gegen die Anzahl der Atome, die im Pt etwa $6 \cdot 10^{22}$, beträgt und die Unmerklichkeit der spezifischen Wärme der Elektronen ist somit klar. Die Zahl n wurde auf ver-

1) H. A. Wilson, On the Discharge of Electricity from hot Platinum. Phil. Trans. 202. p. 260. 1904.

schiedene Weisen berechnet; doch mußten dabei stets sehr unsichere Annahmen gemacht werden, so daß wir auf diese Ausführungen nicht weiter eingehen wollen. Die verschiedenen Wege sind kurz skizziert in einem Vortrag von Herzfeld¹⁾ auf der Wiener Naturforscherversammlung.

Die Form des Ausdruckes $n \cdot \sqrt{E}$ weist auf eine Beziehung zur Energie hin; doch kann man deshalb noch nicht sicher behaupten, daß beim Schmelzen eine Änderung von n eintreten müßte, wenn es auch wahrscheinlich erscheint. Ändert sich der Ausdruck beim Schmelzen, so müßte sich auch die Elektronengeschwindigkeit ändern, die ja gleich ist

$$v = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{h \nu}{\frac{h \nu}{e k T} - 1}}.$$

Hierüber könnten Messungen über das Verhältnis von Wärme und elektrischer Leitfähigkeit vor und nach dem Schmelzen aufklären. Leider liegen jedoch noch keine solchen vor. Endlich müßten sich auch Beziehungen zur Thermoelektrizität angeben lassen, sobald die Theorie der Thermoelektrizität dahin erweitert werden kann, daß die Elektronengeschwindigkeit in verschiedenen Metallen (auch bei gleicher Temperatur) verschieden sein kann. Daß sich die Thermokraft beim Schmelzen ändert, erscheint hiernach plausibel, wie dies bei den neueren Messungen von Königsberger²⁾ und von Siebel³⁾ im Gegensatz zu früheren Angaben gefunden wurde.

Eine direkte Prüfung der Zahl für die Elektronenkonzentration und ihrer Temperaturabhängigkeit erscheint noch möglich durch Messung der Leitfähigkeitsänderung infolge einer Influenzladung auf einem Draht. Bilden wir nämlich aus einem dünnen Metalldraht und einer über ihn geschobenen Röhre einen Zylinderkondensator, so erhält der Draht beim Aufladen der Röhre eine Influenzladung, die seine Leitfähigkeit vergrößern muß, und zwar einfach proportional der Anzahl der hinzugekommenen Elektronen. Die Verteilung kümmert uns dabei nicht: die Ladung sitzt natürlich in einer sehr dünnen Schicht. Doch ist die Gesamtleitfähigkeit so wie bei

1) K. Herzfeld, Physik. Zeitschr. 14. p. 1119. 1913.

2) J. Königsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. 35. p. 1. 1911.

3) K. Siebel, Inaug.-Diss.

parallel geschalteten Drähten einfach durch die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Teile gegeben, also der Gesamtzahl der freien Elektronen proportional. Das Dissoziationsgleichgewicht ist selbstredend in der Influenzschicht ganz gestört und uns unbekannt; doch dürfen wir wohl mit Rücksicht auf die geringe Dicke der Influenzschicht und der daraus folgenden großen Konzentration der freien Elektronen annehmen, daß nur für wenige Elektronen positive Metallionen vorhanden sind, an die sie sich anlagern können. Dann ist also die Zahl der freien Elektronen (N) annähernd vermehrt um die Zahl der die Influenzladung bildenden (\mathfrak{N}), die wir ohne weiteres angeben können. Es ist die influenzierte Ladung gleich

$$\mathfrak{N} e = \frac{1}{2} \frac{V}{\lg \frac{b}{a}}.$$

(V = elektrostatisches Potential, l = Länge des Drahtes, a = Radius des Drahtes, b = Radius der Röhre). Also, wenn λ bzw. λ' die Leitfähigkeit des Drahtes bzw. des influenzierten Drahtes bedeutet, ist

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \frac{\mathfrak{N}}{N} = \frac{1}{2e} \frac{V}{\lg \frac{b}{a}} \frac{l}{N}.$$

Oder wenn wir statt N die Zahl der freien Elektronen im Kubikzentimeter einführen (n), ist

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \frac{1}{2e} \frac{1}{\lg \frac{b}{a}} \frac{1}{n a^2 \pi},$$

woraus wir durch Messung der geänderten Leitfähigkeit n bestimmen können.

Der Gedanke hierzu ist schon früher von Bose¹⁾ ausgesprochen und durchzuführen versucht worden. Bose nahm aber keine Drähte, sondern Platten, was bedeutend ungünstiger zur Beobachtung des Effektes ist. Es müssen dann ganz dünne, durch Kathodenzerstäubung gewonnene Platten verwendet werden. Dadurch entstehen Schwierigkeiten; vor allem, weil

1) E. Bose, Widerstandsänderung dünner Metallschichten durch Influenz. Physik. Zeitschr. 7. p. 373 u. 462.

man wahrscheinlich keine ebenen Flächen hat. Bei Drähten jedoch muß der obigen Rechnung nach schon bei einem Radius von 0,001 mm der Effekt meßbar sein. Leider war es mir, als ich gerade die Vorversuche zu dieser Bestimmung abgeschlossen hatte, nicht mehr möglich, ganz dünne Wollastondrähte zu erhalten; doch hoffe ich, zu einem späteren Zeitpunkt die Versuche durchführen zu können.

Die freie Weglänge der Elektronen und die Widerstandsformel.

In der Formel für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma \sim \frac{n l}{v},$$

oder für das Widerstandsverhältnis

$$r = \frac{W_T}{W_{273}} = \frac{v_T}{n_T \cdot l_T} \frac{n_{273} l_{273}}{v_{273}}$$

ist für v zu setzen:

$$\sqrt{\frac{1}{m} \frac{h \nu}{\frac{h \nu}{e^{\frac{1}{kT}} - 1}}} = \sqrt{\frac{E}{m}}$$

und für n der Ausdruck

$$n = n_0 \sqrt{E} e^{\frac{3e}{c} \int_0^T \frac{\mu}{E} dT},$$

also wird

$$r = \frac{l_{273}}{l_T} \frac{e^{\frac{3e}{c} \int_0^{273} \frac{\mu}{E} dT}}{e^{\frac{3e}{c} \int_0^T \frac{\mu}{E} dT}},$$

oder durch Zerlegung des einen Integrals

$$(7) \quad r = \frac{l_{273}}{l_T} e^{\frac{3e}{c} \int_T^{273} \frac{\mu}{E} dT}.$$

Der Wert des Integrals ist dabei klein, so daß die e -Potenz nahe gleich 1 ist, wenigstens für nicht zu niedrige Temperaturen, und die Widerstandsänderung hängt demnach haupt-

sächlich von der freien Weglänge ab. Wir haben also hier das Resultat erhalten, das für die gleich weiter unten zu besprechende Wiensche Theorie die Grundannahme bildete, nämlich, daß der Widerstand von Elektronenkonzentration und Geschwindigkeit fast unabhängig ist; während aber bei der Wienschen Theorie, wo N und v als konstant betrachtet werden, ein unlösbarer Widerspruch mit dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz sowie mit der Formel für den Thomson-Effekt entsteht, herrscht hier Übereinstimmung. Es sind sogar die Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz wiedergegeben.

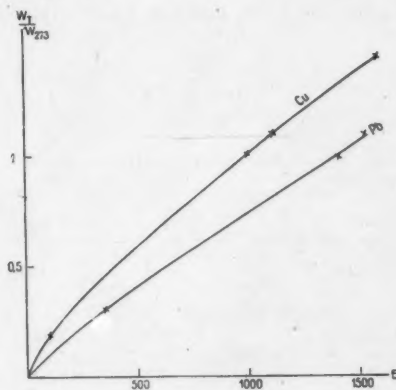


Fig. 1.

Bezüglich der Abhängigkeit der freien Weglänge der Elektronen von der Temperatur müssen wir an das weiter oben Gesagte denken, wonach der Widerstand eine Funktion der Energie sein muß; das gilt also jetzt auch für die freie Weglänge. Es liegt nahe, zu versuchen, ob die freie Weglänge einfach der Energie proportional ist. Dann müßte auch der Widerstand bei nicht zu tiefer Temperatur der Energie proportional sein. Die gezeichneten beiden Kurven, die den Widerstand als Funktion der Energie darstellen, zeigen, daß dies allgemein bestimmt nicht der Fall ist.

Wir werden daher zu der Annahme gedrängt, die freie Weglänge in Beziehung zu bringen zu den Atomschwingungen,

wie dies schon früher von Lindemann (l. c.) und in der Wienschen Theorie¹⁾ geschehen ist. Wien setzt die freie Weglänge proportional dem Quadrat der Amplitude der Atom-schwingungen, der Zahl der Quanten in der Volumeinheit und der Zahl der im Intervall von ν bis $\nu + d\nu$ liegenden freien Schwingungen (nach Debye $\sim \nu^2 d\nu$). Daraus ergibt sich

$$(8) \quad \frac{1}{l} = C \int_0^{\nu_m} \frac{\nu d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\sim W \text{ nach Wien}).$$

Die bei Wien gegebene Tabelle für W_T/W_{273} , die hier wieder-gegeben ist, gibt also nach unseren Ausführungen l_{273}/l_T . Nur falls

$$3e \int_T^{273} \frac{\mu}{E} dT$$

sehr klein, was bei tiefen Temperaturen nicht sicher ist, ist dies gleich W_T/W_{273} .

Pt				Ag			
T	$\frac{l_{273}}{l_T}$ ber.	$\frac{W_T}{W_{273}}$		T	$\frac{l_{273}}{l_T}$ ber.	$\frac{W_T}{W_{273}}$	
n. Kamerlingh Onnes				n. Kamerlingh Onnes			
373	1,443	—		373	1,440	1,411	
169,3	0,547	0,581		169,3	0,552	0,581	
77,9	0,172	0,199		77,9	0,178	0,197	
20,2	0,013	0,014		20,2	0,0140	0,009	
13,9	0,00635	0,010		13,9	0,0067	0,007	
4,3	0,000608	—		4,3	0,000638	—	

Au				Pb			
T	$\frac{l_{273}}{l_T}$ ber.	$\frac{W_T}{W_{273}}$		T	$\frac{l_{273}}{l_T}$ ber.	$\frac{W_T}{W_{273}}$	
n. Kamerlingh Onnes				n. Kamerlingh Onnes			
373	1,425	—		373	1,390	—	
169,3	0,565	0,593		169,3	0,595	0,594	
77,9	0,191	0,219		77,9	0,242	0,253	
20,2	0,0173	0,008		20,2	0,0365	0,030	
13,9	0,00819	0,003		13,9	0,0173	0,012	
4,3	0,000764	—		4,3	0,00165	—	

1) W. Wien, Zur Theorie der elektrischen Leitung in Metallen. Berliner Ber. 1913. p. 184.

Im wesentlichen zeigen die Zahlen der Tabelle den Gang des Widerstandes. Genaueres über den Verlauf der e -Potenz können wir leider nicht sagen, solange wir die Temperaturabhängigkeit der Thomsonwärme nicht besser kennen. Bei niedrigen Temperaturen kann das vielleicht die Zahlen nicht unbedeutend verändern. Schließlich ist schon in der Arbeit von Wien darauf hingewiesen, daß der Widerstand durch Verunreinigungen stark verändert wird; in der Berechnung von Wien ist aber ν_m , das aus den elastischen Konstanten berechnet wird, die einzige den Verlauf bestimmende Konstante, die also Abweichungen wegen Verunreinigungen und Strukturunterschieden nicht wiedergeben kann.

Eine Schwierigkeit scheint noch darin zu liegen, daß in Formel (8) die Atomfrequenzen auftreten und trotzdem die Beziehung über den Schmelzpunkt hinaus gelten muß. Es ist schwer anzunehmen, daß die Schwingungsfrequenzen bei der Verflüssigung keine Änderungen erleiden sollen. Doch ist hierbei zu beachten, daß in dem Ausdrucke

$$\int_0^{\nu_m} \frac{\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

die Größe

$$\frac{\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

bei hohem T gleich $\frac{k}{h}T$ wird, also von ν nicht mehr abhängig ist; es spielt nur ν_m , die Endfrequenz, insofern eine Rolle, als hiervon die Breite des elastischen Spektrums, also die Anzahl der vorkommenden Schwingungen abhängt. Diese muß sich aber nicht ändern. Der Zusammenhang von Widerstand und Energie ist in der Formel gewahrt; denn sie enthält ja den Ausdruck

$$\frac{\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Zusammenfassung.

Es wurde der Versuch gemacht, von den gebräuchlichen Vorstellungen, der Drudeschen Formel und dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz ausgehend, eine widerspruchsfreie

Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen und einiger damit zusammenhängender Erscheinungen zu geben. Dabei wurde jedoch die Drudesche Annahme, daß die lebendige Kraft eines freien Elektrons gleich der eines Gasmolekels sei, verlassen und statt dessen angenommen, die Energie eines Elektrons sei durch die gleiche Formel wie die Energie eines Planckschen Resonators gegeben, da sich dann nach Herzfeld die Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz richtig wiedergeben lassen.

Nach Hinweis auf die zwischen elektrischem Widerstand und Energieinhalt bestehenden Beziehungen wurde gezeigt, daß der beim Schmelzpunkt auftretende Sprung des Widerstandes verschwindet, wenn der Widerstand statt auf die Temperatur auf die Energie bezogen wird, d. h. daß sich das Verhältnis: Widerstand im festen Zustand dividiert durch Widerstand im flüssigen Zustand durch bekannte Größen ausdrücken läßt, in befriedigender Übereinstimmung mit den Beobachtungen, und es wurde auf die Bedeutung dieser Beziehung für die Theorie der Leitfähigkeit hingewiesen. Dabei wurde bemerkt, daß in einer Reihe von Fällen die Schmelzwärme gleich einem Drittel des Energieinhaltes ist.

Es wurde, von der Vorstellung eines Dissoziationsgleichgewichtes ausgehend, auf thermodynamischem Wege eine Formel für die Elektronenkonzentration abgeleitet. Dabei wurde das System Atom—Ion—Elektron als feste Lösung betrachtet.

Aus der erhaltenen Formel kann ein Ausdruck für die Anzahl der von einem heißen Metall ausgehenden Elektronen gewonnen werden, der mit den Beobachtungen in besserer Übereinstimmung steht als der von Richardson gegebene. Hieraus läßt sich auch die Zahl der freien Elektronen bestimmen, die in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß keine spezifische Wärme der Elektronen bemerkt wird, als klein gegen die Atomzahl gefunden wird. Eine direkte Prüfung der Formel erscheint möglich, und es wird ein Weg hierzu angegeben.

Schließlich wird durch Heranziehen der Wienschen Berechnung der freien Weglänge der Elektronen eine den Temperaturverlauf des Widerstandes im wesentlichen wieder-

gebende Formel gewonnen. Es ist hierbei das Hauptgewicht darauf gelegt worden, eine Darstellung zu geben, die mit keiner der hierher gehörigen Erscheinungen im Widerspruch steht, was bei den früheren Darstellungen wohl nicht der Fall war.

Freiburg (Schweiz), im März 1916.

(Eingegangen 11. Juli 1916.)

Anmerkung bei der Korrektur:

Zu p. 200. Auf Beziehungen zwischen Energieinhalt und Schmelzwärme ist schon von Crompton¹⁾ in einer mir leider nicht zugänglichen Arbeit hingewiesen worden.

1) Chem. News 88. p. 237. 1903.

4. *Der Träger der Haupt- und Nebenserien der Alkalien, alkalischen Erden und des Heliums;* von J. Stark.

Inhalt: 1. Fragestellung, Begriff des optisch freien positiven Atomions. — 2. Fehlen der Absorption in Helium, der Träger der Haupt- und Nebenserien ist nicht das neutrale Atom. — 3. Der Träger der Haupt- und Nebenserien in den Kanal- und Anodenstrahlen ist das elektrisch freie positive Atomion. — 4. Der Zustand des Trägers der Haupt- und Nebenserien der Alkalien in der Flamme und in Dämpfen mäßiger Temperatur. — 5. Anschließende Fragen. — 6. Geschichtlicher Rückblick.

1. *Fragestellung, Begriff des optisch freien positiven Atomions* — Wie in chemischer Hinsicht, so nimmt der Wasserstoff in optischer Hinsicht eine ausgezeichnete Stellung unter den chemischen Elementen ein. Er besitzt im sichtbaren Spektrum nur eine Serie von Spektrallinien, die bekannte Balmerische Serie; deren Glieder werden durch ein elektrisches Feld¹⁾ symmetrisch in zahlreiche Komponenten zerlegt. Die Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs, die alkalischen Erden Mg, Ca, Sr, Ba, Ra und das Helium besitzen angenähert im spektralen Gebiet der Balmerischen H-Serie ebenfalls eine Serie von Linien, welche von dem elektrischen Feld in eine mit steigender Gliednummer zunehmende Anzahl von Komponenten zerlegt werden; es ist dies die bekannte erste oder diffuse Nebenserie von Duplets. Die Art der Zerlegung und die Größenordnung der Frequenzänderung der Linien dieser Serie steht im Vergleich zu allen übrigen Linien jener Elemente dem Verhalten der H-Serienlinien am nächsten. So erscheint die Folgerung berechtigt, daß die erste Nebenserie der genannten Elemente das Analogon der Balmerischen H-Serie sei. Und demgemäß könnte man diese selbst als eine erste Nebenserie bezeichnen, wie es in der Tat mehrfach geschehen ist.

Diese spektrale Analogisierung zwischen H einerseits, Li

1) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, S. Hirzel, Leipzig 1914.

Mg, He andererseits dürfte indes zu eng sein. Einmal bleibt der Unterschied zu beachten, daß die H-Linien durch das elektrische Feld symmetrisch, die entsprechenden Li- und He-Linien dissymmetrisch und in weniger Komponenten zerlegt werden. Sodann besitzen die serienähnlichen Elemente (Li, Mg, He) nicht bloß eine Serie wie Wasserstoff, sondern außer der ersten oder diffusen Nebenserie noch eine zweite und eine dritte Nebenserie¹⁾ und vor allem eine Serie verhältnißlich sehr intensiver Linien, nämlich eine Hauptserie.

Die Beachtung jener Ähnlichkeit und dieser Unterschiede mag die Vermutung²⁾ nahe legen, daß das Analogon der einzigen H-Serie nicht allein die erste Nebenserie, sondern das ganze System der drei Nebenserien und der Hauptserie der dem Wasserstoff serienähnlichen Elemente ist. Diese Vermutung, welche die letztgenannten Serien als ein Ganzes auffaßt, konnte auch schon durch ihren Frequenzzusammenhang³⁾ nahegelegt werden. Es haben ja die drei Nebenserien von Duplets dieselbe Differenz der Wellenzahlen der Dupletkomponenten und dasselbe spektrale Ende; zudem ist die zweite Nebenserie mit der Hauptserie in der Weise gekoppelt, daß ihr erstes Glied ihnen gemeinsam und dessen Wellenzahl gleich der Differenz der Wellenzahlen des Endes der Hauptserie und des Endes der zweiten Nebenserie ist.

Die Vermutung, daß die Änderung der Struktur des Serienherdes im H-Atom bei seinem Umbau im He-, Li- oder Mg-Atom die Balmersche H-Serie in ein System von Serien (Hauptserie und Nebenserien) auflöst, wird weiter an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn sich feststellen läßt, daß Hauptserie und Nebenserien Schwingformen desselben Trägers darstellen. Auf Grund dieser Feststellung wird sich dann unter Heranziehung anderer Tatsachen weiterbauen und etwa die Frage nach dem zeitlich-genetischen Zusammenhang von Haupt- und Nebenserien aufwerfen lassen.

Mit diesen Überlegungen ist das atomdynamische Interesse an der Frage nach dem Träger der Serien der Alkalien und alkalischen Erden gekennzeichnet. Von ihm abgesehen hat diese Frage noch ein anderes Interesse.

1) J. Koch, Dritte He-Nebenserie, Ann. d. Phys. 48. p. 98. 1915.

2) J. Stark, Elster-Geitel-Festschrift. 1915.

3) J. Stark, Die elementare Strahlung, S. Hirzel, Leipzig 1911. p. 45.

Die Hauptserienlinien der Alkalien und alkalischen Erden sind in Physik, Chemie und Astronomie so häufig Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen und werden es wahrscheinlich auch in Zukunft sein, daß die Beantwortung jener Frage für viele von ihnen erwünscht, für manche von ihnen notwendig erscheinen muß.

Die Frage nach dem Träger der Serienlinien der Alkalien und alkalischen Erden wurde vor etwa zwei Jahrzehnten überhaupt nicht gestellt, da man ihn allgemein in dem neutralen Atom erblickte. Sie wurde erst durch den Nachweis aufgeworfen, daß in leuchtenden Gasen positive Atomionen vorkommen. Die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen hat zwar neben einfach auch mehrfach geladene Atomionen bei einer Reihe von Elementen nachgewiesen, indes erfordert das Auftreten der mehrfach geladenen positiven Atomionen große molekulare Geschwindigkeiten und, da wir die Emission der Duplets der Alkalien und alkalischen Erden schon bei verhältniß kleinen molekularen Geschwindigkeiten (mäßigen Temperaturen) beobachten, so ist von vornherein wahrscheinlich, daß ihre Träger, wenn sie überhaupt positive Atomionen sind, nur die einfache positive Ionenladung besitzen.

Die aufgeworfene Frage lautet demnach: ist der Träger der Hauptserie, der ersten und der zweiten Nebenserie des Heliums, der Alkalien und alkalischen Erden das neutrale Atom oder das einfach geladene positive Atomion? Unter neutralem Atom sei hierbei wie üblich derjenige Zustand des Atoms verstanden, in welchem sich seine abtrennbaren Elektronen, insonderheit seine Valenzelektronen in ihrer Gleichgewichtslage oder doch so nahe bei ihr befinden, daß ihre Schwingungen um sie scharfe Frequenzen besitzen. Ebenso soll unter positivem Atomion dieses in einem Zustand verstanden sein, in welchem es „optisch frei“ ist, nämlich merklich scharfe Frequenzen besitzt. Da der Begriff der „optischen Freiheit“ eines Atomions hier zum ersten Mal eingeführt wird und für das Verständnis des folgenden von Bedeutung ist, sei er zunächst ausführlich erläutert.

Ist ein positives Atomion für sich allein ohne eine gleich große negative Ladung (z. B. Elektron) beweglich, vermag es also in einem elektrischen Feld an einer elektrischen Strömung

teilzunehmen, so ist es ein Atomion im üblichen Sinne, es ist „elektrisch freibeweglich“. Gleichzeitig ist es auch optisch frei, es besitzen nämlich die Schwingungen seiner Elektronen um ihre Gleichgewichtslagen scharfe Frequenzen. Nun kann ein Atomion mit einer negativen Elementarladung, z. B. mit einem Elektron, durch die wechselseitige elektrische Kraft, so gekoppelt sein, daß die Koppelung durch ein äußeres elektrisches Feld nicht mehr zerrissen werden, daß also das Atomion nicht mehr an einer elektrischen Strömung teilnehmen kann. Dann ist das Atomion zwar nicht mehr elektrisch frei, wohl aber kann es noch optisch frei sein. Dies ist solange der Fall, als durch die koppelnde wechselseitige elektrische Kraft die betrachtete Frequenz des Atomions noch nicht merklich geändert ist; erfahren verschiedene Frequenzen des Atomions durch die koppelnde elektrische Kraft von Seite eines Elektrons für verschiedene Abstände (Feldstärken) eine eben merkliche Änderung, wie es tatsächlich der Fall ist, so kann das Atomion für gewisse Frequenzen noch optisch frei sein und somit diese emittieren, während es für andere schon als Atomion zu existieren aufgehört hat und sie nicht mehr scharf emittiert.

Als Träger einer Spektrallinie kann also ein positives Atomion wie optisch, so auch elektrisch frei sein und darum als Ganzes einer äußeren elektrischen oder magnetischen Kraft in einer elektrischen Strömung (Strahlung) unterworfen sein; es kann indes auch optisch frei, dagegen elektrisch unfrei, also durch mehr oder minder lose Koppelung mit einem benachbarten Elektron als Ganzes gegenüber einer äußeren elektrischen Kraft neutral geworden sein.

Die vorstehenden Überlegungen mußten solange künstlich und überflüssig erscheinen, als über die Änderung der Frequenz von Serienlinien durch das elektrische Feld keine Messungen vorlagen. Nachdem an einer Reihe von Serienlinien des Wasserstoffs, Heliums und Lithiums der Effekt¹⁾ des elektrischen Feldes untersucht worden ist, kann für sie der Abstand berechnet werden, bis auf welchen ein negatives Elektron dem Schwingungszentrum einer Linie sich nähern kann, ohne daß der Linienträger, falls er ein positives Atomion ist, aufhört, für die betrachtete Linie optisch frei zu sein.

1) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome.

Sehen wir zunächst von dem Fall ab, daß mehrere elektrische Quanten angenähert gleich weit von einem positiven Atomion entfernt sind, und behandeln wir nur den Fall, daß ein positives Atomion nur im Felde eines einzigen benachbarten Elektrons sich befindet. Es sei für alle Feldstärken größer als $3 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ elektrisch frei, also für alle Abstände vom Elektron, die größer sind als $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ (Elementarquantum $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ stat. Einh.}$). Der Abstand, bis zu welchem es optisch frei ist, ist von Fall zu Fall verschieden. So ist die Frequenzänderung der ersten Glieder der Balmer'schen H-Serie bei mäßiger Dispersion schon für $300 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ merklich. Das positive Wasserstoffatomion ist darum als Träger der Balmer'schen Serie für alle Elektronabstände kleiner als $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ nicht mehr optisch frei; für Abstände von $2,2 \cdot 10^{-4}$ bis $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ist es zwar optisch, aber nicht elektrisch frei.

Die Linien der ersten Nebenserie des Heliums und Lithiums erfahren von Seite eines elektrischen Feldes von $3000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ bei mäßiger Dispersion eine merkliche Frequenzänderung. Ihr Träger ist darum nur für Abstandsweite bis herunter zu $7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ optisch frei.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Linien der Hauptserie und zweiten Nebenserie. Im Falle des Heliums und Lithiums ist an den zwei ersten Gliedern dieser Serien für eine Feldstärke von $90000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ bei mäßiger Dispersion die Frequenzänderung noch nicht sicher meßbar. Bei den entsprechenden Linien der übrigen Alkalien und alkalischen Erden mag infolge des größeren Atomgewichts die Feldstärke merklicher Frequenzänderung größer als $300000 \text{ Volt} \times \text{cm}^{-1}$ sein. Für die ersten Glieder der Hauptserie und der zweiten Nebenserie der betrachteten Elemente reicht darum der Elektronabstand, für welchen der Träger der Linien nach optisch frei ist, bis zu $7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ herab.

2. *Fehlen der Absorption in Helium, der Träger der Haupt- und Nebenserien ist nicht das neutrale Atom*, — Haupt-, erste, zweite und dritte Nebenserie von He I und Li entsprechen sich hinsichtlich ihres spektralen Verlaufes und ihres Verhaltens im elektrischen Feld Serie für Serie, Linie für Linie. Wer diese Übereinstimmung eingesehen hat, zweifelt nicht daran, daß auch die Träger der Serien der beiden Elemente

in übereinstimmenden Zuständen sich befinden, daß also eine Folgerung in dieser Hinsicht, welche für den Träger einer Serie des einen Elementes aus der Erfahrung gewonnen wird, ohne weiteres auf das andere Element übertragen werden kann. Diese spektrale Analogie zwischen He und Li wiederholt sich nun zwischen Li einerseits und den übrigen Alkalien (Na, K, Rb, Cs) und den alkalischen Erden (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) andererseits. Eine Folgerung über den Träger einer gewissen Dupletserie irgendeines dieser Elemente gilt also für die analoge Serie aller übrigen genannten Elemente.

Der Grundgedanke der Methoden zur Feststellung des Trägers einer Serie ist folgender. Es wird in einem Gas entweder nur das neutrale Atom oder nur das elektrisch freie positive Atomion in einen Zustand gebracht, der an den betrachteten Serienlinien sich zu erkennen gibt. Fehlt dann die Emission oder Absorption der Serienlinien, so läßt sich folgern, daß die im Gas vertretenen Träger nicht den Serienlinien zuzuordnen sind. Lassen sich umgekehrt die Serienlinien in Emission oder Absorption beobachten, so sind sie dem im Gas vertretenen Träger eigentümlich.

In Helium von Zimmertemperatur, das keiner Ionisierung von außen her unterworfen ist, kommen, wie aus dem Fehlen auch der geringsten Ionisation folgt, positive Atomionen nicht in merklicher Zahl vor. Aus der verhältnißlich großen Ionisierungsspannung des Heliums läßt sich weiter folgern, daß bei Zimmertemperatur auch keine Quantenpaare Heliumatomion-Elektron und somit auch keine optisch freien, elektrisch unfreien positiven Atomionen in merklicher Zahl auftreten. In nicht ionisiertem Helium von Zimmertemperatur sind also die Moleküle ausschließlich einzelne neutrale Atome in dem bestimmten oben definierten Sinne.

Diese Erwägung veranlaßte mich, sorgfältig zu untersuchen, ob an Helium von Zimmertemperatur seine Serien in Absorption sich beobachten lassen. Zu dieser Untersuchung verwandte ich einen großen Quarzspektrographen (2 Prismen von 60°, Objektive von 90–100 cm Brennweite, Einstellung auf Minimum der Ablenkung). Ich kontrollierte, ob er in dem untersuchten spektralen Gebiet (Blaugrün bis Ultraviolett) Absorptionslinien scharf zeichnet. Zu diesem Zweck stellte ich vor den Spalt eine mit KCl-Dampf aus zwei Salzperlen ge-

sättigte Alkoholflamme und in etwa 40 cm Abstand unter Füllung der Objektive eine große mattierte Halbwatt-Metallfadenlampe von 100 Kerzen. Es erschien unter diesen Umständen das K-Hauptserienduplet λ 4047—4044 Å scharf gerissen als Absorptionslinie des K-Dampfes auf dem dunklen Grund des kontinuierlichen Spektrums der Halbwattlampe.

Darauf wurde an Stelle des K-Dampfes gleichachsrig mit dem Spaltrohr eine 15 cm lange, 1 cm weite Glasröhre gefüllt mit He von 710 mm Druck gebracht und eine Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten gemacht. Es erschien in keinem Spektrogramm des Lichtes der Halbwattlampe, welches eine He-Schicht von 15 cm Länge bei 710 mm Druck durchsetzte, auch nur eine Andeutung einer Serienlinie des Heliums in Absorption, weder einer Linie der Haupt- noch der ersten oder zweiten Nebenserie von He I und He II. Insonderheit fehlte jede Spur der He I-Hauptserienlinie λ 3889 Å, die an Geißler-Röhren in sehr großer Intensität erscheint.

Aus dieser wichtigen experimentellen Feststellung ergibt sich, wenn man nicht zu mysteriösen, willkürlichen Hypothesen greifen will, unabweisbar die Folgerung, daß der Träger der Haupt- und Nebenserien von He und gemäß spektraler Analogie auch der Träger der Duplethaupt- und Nebenserien der Alkalien und alkalischen Erden nicht das neutrale Atom ist.

3. *Der Träger der Haupt- und Nebenserien in den Kanal- und Anodenstrahlen ist das elektrisch freie positive Atomion.* — Nach den einleitenden Darlegungen kommt als Träger der Dupletserien der Alkalien, der alkalischen Erden und des Heliums nur das neutrale Atom oder das positive Atomion in Betracht. Gemäß der obigen Feststellung scheidet das neutrale Atom aus, also bleibt das positive Atomion als Träger der genannten Serien. Diese Schlußweise ist indes für den Physiker nicht genügend, er muß einen unmittelbaren Beweis für jenen Schlußsatz beanspruchen. Dieser wird ermöglicht durch die Beobachtung des Doppler-Effektes an elektrischen Strahlen. Da hierüber bereits eine Reihe von Veröffentlichungen vorliegt, so kann ich mich im folgenden kurz fassen.

Wie ich an früherer Stelle¹⁾ für den Fall der Wasserstoff-Kanalstrahlen dargelegt habe, ist unter den bis jetzt ge-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 49, p. 179. 1916.

wählten Versuchsbedingungen für die Beobachtung des Kanalstrahlen-Doppler-Effekts die Zahl der bewegten positiven Atomionen, die elektrisch frei, also elektromagnetisch ablenkbar sind, sehr viel größer als die Zahl der bewegten neutralen Atome in dem oben festgelegten Sinn. Läßt sich darum an Serienlinien, die von Kanalstrahlen zur Emission gebracht werden, die Bewegung ihrer Träger an ihrem Doppler-Effekt nachweisen, so dürfen wir diese in weitaus den meisten Fällen als positive Atomionen betrachten. So konnte ich folgern, daß der Träger der Balmerschen H-Serie das elektrisch freie positive Wasserstoffatomion ist.

Diese Betrachtungen können ohne weiteres auf die Emission von Serienlinien von Seite der Alkalien und alkalischen Erden in den Anodenstrahlen übertragen werden. Auch in diesen kommen ja, wie E. Gehrcke und O. Reichenheim¹⁾ durch die elektromagnetische Analyse nachwiesen, elektrisch freie positive Atomionen vor. Und wie im Falle der Wasserstoff-Kanalstrahlen, überwiegt in den Anodenstrahlen der Alkalien und alkalischen Erden die Zahl der bewegten positiven Atomionen weitaus die Zahl der bewegten neutralen Atome. Nur ist auf Grund folgender Umstände dieses Verhältnis unter den von Gehrcke und Reichenheim gewählten Versuchsbedingungen so sehr zugunsten der elektrisch freien positiven Atomionen verschoben, daß in den Anodenstrahlen der alkalischen Erden selbst die Strahlen der neutralen Quantenpaare nicht in merklichem Betrage auftreten. Die Umstände, welche diese Wirkung hervorbringen, sind folgende.

Wie ich an früherer Stelle²⁾ darlegte, behalten bei den Zusammenstößen relativ zueinander bewegter elektropositiver und elektronegativer Atome im Kampf um die negativen OberflächenElektronen die elektronegativen Atome das Übergewicht über die elektropositiven mit dem Erfolge, daß die elektropositiven Atome durch Abgabe ihrer Elektronen an die elektronegativen weitgehend sich in elektrisch freie positive Atomionen verwandeln. Die Alkalien und alkalischen Erden sind nun einerseits die am meisten elektropositiven Elemente

1) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Ann. d. Phys. 25. p. 861. 1908; O. Reichenheim, Ann. d. Phys. 33. p. 747. 1910.

2) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 504. 1913; J. Stark, Phys. Zeitschr. 14. p. 768. 1913.

und haben zudem eine verhältnißlich sehr kleine Ionisierungsspannung (kleiner als 5 Volt); andererseits verliefen die aus ihnen gebildeten Anodenstrahlen in den Versuchen von Gehrcke und Reichenheim in einer elektronegativen Gasatmosphäre (Wasserdampf und Jod aus dem anodischen Salz). Aus diesen Gründen trat nach Reichenheims Angaben bei den Beobachtungen an den Anodenstrahlen der alkalischen Erden der neutrale unabgelenkte Strahl nicht in merklicher Intensität auf.

Nun haben Gehrcke und Reichenheim den Anodenstrahlen-Dopplereffekt an dem ersten Hauptserienglied des Natriums und Lithiums, des Calciums und Strontiums, an dem ersten Glied der ersten Nebenserie des Lithiums und an dem zweiten Glied der zweiten Nebenserie des Calciums und Strontiums beobachtet. So dürfen wir folgern, daß sowohl die Duplet-Haupt-, wie die erste und zweite Duplet-Nebenserie der Alkalien und alkalischen Erden das positive Atomion als Träger haben. Wie aus den Beobachtungen Gehrckes und Reichenheims und aus anderen Beobachtungen folgt, ist das positive Atomion in diesem Falle einfach geladen analog dem positiven H-Atomion dem Träger der Balmersehen H-Serie.

Gemäß der spektralen Analogie dürfen wir diese Folgerung auch auf den Träger der He-Serien ausdehnen und diesen in dem positiven He-Atomion erblicken. Zu dem gleichen Resultat hat die Untersuchung des Kanalstrahlen-Dopplereffektes an Haupt- und Nebenserienlinien des Heliums¹⁾ geführt. Vermehrung der Zahl der bewegten positiven He-Atomionen in einem Kanalstrahlenbündel durch Zusatz elektronegativen Gases wird nämlich begleitet von einer Zunahme der bewegten Intensität der He-Serienlinien.

4. *Der Zustand des Trägers der Haupt- und Nebenserien der Alkalien in der Flamme und in Dämpfen mäßiger Temperatur.* — Die Feststellung des vorausgehenden Abschnittes, daß der Träger der Dupletserien der Alkalien, alkalischen Erden und des Heliums in den Anoden- und Kanalstrahlen das elektrisch freie positive Atomion ist, trifft in der Hauptsache das Richtige, bedarf indes eines kleinen einschränkenden

1) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 499 1913.

Vorbehaltes. Daß der Träger das positive Atomion ist, gilt ohne Einschränkung; daß der Serienträger als positives Atomion in den Anoden- und Kanalstrahlen ausschließlich elektrisch frei ist, trifft wohl nicht genau zu. Vielmehr dürfte das positive Atomion unter diesen Umständen zwar überwiegend elektrisch frei, zu einem Teil aber, vor allem in den He-Kanalstrahlen, zwar optisch frei, aber elektrisch unfrei sein.¹⁾ Wie groß der Bruchteil der elektrisch unfreien Atomionen ist, die trotz der Koppelung mit negativen Elektronen noch ihre scharfen Serienfrequenzen besitzen, läßt sich indes bei dem gegenwärtigen Stand der Forschung noch nicht angeben.

Dem obigen extremen Fall, daß das positive Atomion als Serienträger überwiegend elektrisch frei ist, läßt sich nun der Fall gegenüberstellen, daß das positive Atomion als Serienträger überwiegend elektrisch unfrei, also locker mit einem neutralisierenden Elektron gekoppelt ist. Er läßt sich bei den Alkalien verwirklichen. Diese besitzen von allen chemischen Elementen die kleinste Ionisierungsspannung (kleiner als 5 Volt), zur teilweisen Abtrennung eines oberflächlichen Valenzelektrons von dem Atomrest genügt darum bereits ein verhältnißlich kleiner Energiebetrag, wie er in kinetischer Form dank des thermischen Zustandes schon bei mäßiger Temperatur an einer prozentisch erheblichen Anzahl von Gasmolekülen vorkommt. Diese teilweise Abtrennung des Valenzelektrons vom positiven Atomrest infolge der thermisch-molekularen Zusammenstöße kann in merklich zahlreichen Fällen soweit reichen, daß der positive Atomrest zu einem optisch freien positiven Atomion wird, während er infolge der Koppelung an das nahe Elektron elektrisch unfrei bleibt. Bei niedriger und mäßiger Temperatur eines Alkalidampfes kommen darum in ihm optisch freie, elektrisch unfreie positive Atomionen vor; im Verhältnis zu ihnen bleibt die Zahl der elektrisch freien Atomionen (Fall der Ionisierung bei Zusammenstößen) unter diesen Umständen klein. So kann ein Alkalidampf bei mäßiger Temperatur Serienlinien emittieren und

1) Es ist möglich, daß dieser Fall bei Erscheinungen mitspielte, aus welchen W. Wien (Ann. d. Phys. 27. p. 1039. 1908; 30. p. 349. 1909) auf die Neutralität der Träger der Lichtemission in den Kanalstrahlen schloß.

absorbieren, ohne daß er erheblich ionisiert ist. Die Zahl der optischen freien Atomionen ist natürlich unter diesen Umständen nach den einleitenden Darlegungen für verschiedene Serien verschieden groß. So ist sie für die Hauptserie erheblich größer als für die erste Nebenserie. Hieraus folgt dann, daß bei mäßiger Temperatur ein Alkalidampf an seinen elektrisch unfreien Atomionen deren Hauptserie bereits absorbiert oder emittiert, während die erste Nebenserie noch keine merkliche Intensität besitzt.

Diese Überlegungen und Folgerungen werden nun in der Tat durch die Beobachtung bestätigt. Die Dämpfe der Alkalien zeigen die Hauptserienlinien in Absorption bereits bei Temperaturen niedriger als 700° , so Cs-Dampf schon bei einer Temperatur unterhalb 400° . Zwar liegen noch keine einwandfreien Beobachtungen¹⁾ über die Ionisation der Alkalidämpfe unter diesen Umständen vor, aber ich zweifle nicht, daß sie nur als sehr gering sich ergeben wird. Die Linien der ersten Nebenserien konnten hierbei neben den Hauptserienlinien nicht in merklicher Intensität beobachtet werden.

Ferner hat P. Lenard²⁾ festgestellt, daß in der niedrig temperierten Alkoholflamme und in dem verhältnißlich niedrig temperierten Saum der Bunsenflamme wohl die Hauptserie, aber nicht die erste Nebenserie der Alkalien emittiert wird und die Ionisierung der Alkalidämpfe so gering ist, daß die elektrisch freien positiven Atomionen nicht in merklicher Zahl von einem elektrischen Feld zur Wanderung gezwungen werden.

An den höher temperierten Stellen der Bunsenflamme erscheinen dagegen auch die Linien der ersten Nebenserie in Emission und hier hat dann, wie P. Lenard³⁾ nachwies, eine elektrische Wanderung der Träger der Nebenserienlinien statt. Diese Erscheinung ist so zu deuten. Bei hoher Temperatur wird in einem Alkalidampf durch die thermisch-molekularen Zusammenstöße ein Teil der Alkaliatome vollständig ionisiert, so daß nunmehr neben elektrisch unfreien, auch elektrisch freie positive Atomionen in merklicher Zahl auftreten. Es kann darum nunmehr auch die erste Nebenserie, für welche

1) Vgl. Ch. Füchtbauer, *Phys. Zeitschr.* **10.** p. 374. 1909; **12.** p. 225. 1911.

2) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **9.** p. 642. 1902; **17.** p. 222. 1905.

3) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **9.** p. 642. 1902; **17.** p. 221. 1905.

die optisch freie Phase der positiven Atomionen nur wenig die elektrisch freie Phase überragt, zur Emission kommen, und der größere Teil ihrer Träger kann, weil sie elektrisch frei sind, elektrisch wandern.

5. *Anschließende Fragen.* — Nachdem durch die vorhergehende Analyse festgestellt ist, daß der Träger der Haupt- und Nebenserien des Heliums, der Alkalien und alkalischen Erden (Dupletserien bei den letzten) das einfach geladene positive Atomion ist, wird der einleitend gekennzeichnete Frequenzzusammenhang zwischen den drei Serien verständlich. Es erscheinen eben die Haupt- und Nebenserien als ein einheitliches Frequenzsystem der inneratomischen Schwingungen desselben Trägers. Und wie zu vermuten war, ist dieses Seriensystem des positiven Atomions der genannten Elemente das Analogon zu der einzigen Serie des positiven Wasserstoffatomions.

Die Einführung des Begriffes der optischen Freiheit im Unterschied von der elektrischen Freiheit eines positiven Atomions auf Grund der Erfahrungen über den Effekt eines elektrischen Feldes auf Serienlinien gestattete auch die zwanglose Deutung der jener grundlegenden Erkenntnis scheinbar widersprechenden Erfahrung, daß die Hauptserie ohne die erste Nebenserie in Emission oder Absorption auftreten kann.

In dieser Hinsicht, was nämlich das Intensitätsverhältnis der einzelnen Serien eines Systems betrifft, erheben sich Fragen, zu deren Lösung das Fundament gelegt zu sein scheint, die aber hier nur aufgeworfen werden können.

Oben ist nur die Erscheinung gedeutet worden, daß die Hauptserie der Alkalienduplets ohne die erste Nebenserie in Emission oder Absorption auftreten kann. Was die zweite Nebenserie betrifft, so erfahren ihre Linien ebenso wie diejenigen der Hauptserie eine erheblich geringere Frequenzänderung durch das elektrische Feld. Man könnte darum zunächst vermuten, daß sie zusammen mit der Hauptserie noch an elektrisch unfreien positiven Atomionen in Emission und Absorption erscheint, wenn die optische Freiheit für die Emission der ersten Nebenserie bereits aufgehört hat. Die hierüber anzustellenden Beobachtungen verlangen deswegen große Sorgfalt und besondere Methoden, weil die zweite Nebenserie auch an elektrisch freien positiven Atomionen viel weniger intensiv als die erste oder Hauptserie ist; aus diesem Grund

sind die bis jetzt in dieser Hinsicht vorliegenden Beobachtungen¹⁾ für ein sicheres Urteil wohl noch unzureichend. Sollte sich in der Tat herausstellen, daß die zweite Nebenserie ebenso wie die erste nicht an elektrisch unfreien positiven Atomionen, welche die Hauptserie noch liefern, auftreten kann, dann läge ein interessanter Schluß auf den zeitlich-genetischen Zusammenhang der drei Serien nahe. Man könnte nämlich vermuten, daß, ähnlich wie wahrscheinlich²⁾ die aufeinanderfolgenden Glieder derselben Serie am einzelnen Träger, nicht gleichzeitig anfangend mit größter Amplitude, sondern zeitlich hintereinander auch drei Serien eines Systems zeitlich nacheinander am einzelnen Träger in genetischer Entwicklung auseinander ihre größte Amplitude gewinnen, so daß die zweite Nebenserie nicht entstehen kann, wenn die optische Unfreiheit die erste nicht aufkommen läßt.

Eine andere Frage betrifft das Spektrum, welches zuerst die erste Nebenserie, dann die zweite und die Hauptserie ablöst, wenn bei wachsender Annäherung eines Elektrons an ein positives Atomion dieses für seine Serienlinien der Reihe nach optisch unfrei wird. Es ist zu vermuten, daß das Quantenpaar positiver Atomrest — negatives Elektron bei dem Übergang aus der Phase der optischen Freiheit des positiven Atomions zum neutralen Atom eine kontinuierliche Reihe von Frequenzen in einem ausgezeichneten Spektralbezirk, also ein kontinuierliches Spektrum von charakteristischer Intensitätsverteilung besitzt. Ich habe es aus diesem Grund bereits an früherer Stelle³⁾ als möglich bezeichnet, daß das kontinuierliche ultraviolette Emissionsspektrum des Wasserstoffs in dem vorstehenden Sinn zu deuten ist. Die gleiche Auffassung mag zutreffen für die kontinuierlichen Flammenspektren der Alkalien, deren Intensitätsverteilung nach P. Lenard⁴⁾ und F. Leder⁵⁾ für ein jedes Element charakteristisch ist. Dieser Auffassung steht die Vermutung Lenards nahe, daß jene

1) Nach P. Lenard (Ann. d. Phys. 11. p. 636. 1903) ist im Lichtbogen das Feld der Emission der zweiten Nebenserie kleiner als dasjenige der Hauptserie, nach O. Oldenberg (Zeitschr. f. wiss. Photogr. 13. p. 133. 1913) ist es ebenso groß.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 49. p. 731. 1916.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. 50. p. 65. 1916.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. p. 197. 1905.

5) F. Leder, Ann. d. Phys. 24. p. 305. 1907.

kontinuierlichen Spektren Verbreiterungen der Linien der ersten Nebenserie darstellen. Eine weitere Untersuchung dieser Spektren nach den neuen hier gewonnenen Gesichtspunkten erscheint wünschenswert.

Wie Lenard wohl richtig gefühlt hat, ist das von ihm entdeckte Glühspektrum¹⁾ geschmolzener Alkalisalze mit dem kontinuierlichen Grund ihrer Flammenspektren in Zusammenhang zu bringen. Die Alkaliionen geschmolzener Salze enthalten zweifellos keine optisch freien positiven Atomionen, da sie die Serienlinien nicht in Absorption zeigen. Die positiv geladenen Alkaliatomreste ihrer positiven Ionen stehen unter dem von Ion zu Ion wechselnden deformierenden Kraftzwang benachbarter elektrischer Quanten. Ähnlich steht es mit den Alkaliionen in wässriger Lösung, sie sind ebenfalls keine elektrisch und optisch freien positiven Atomionen; in ihnen stehen die positiven Alkaliatomreste vielmehr in elektrischer Koppelung mit Molekülen des Lösungsmittels.

6. *Geschichtlicher Rückblick.* — Durch die vorliegende Abhandlung scheint mir die Forschung über den Träger der Serien des Wasserstoffs, Heliums, der Alkalien und alkalischen Erden einen gewissen Abschluß erreicht zu haben. Es mag darum angebracht sein, einen raschen Blick auf ihre Entwicklung zurückzuwerfen.

Im Jahre 1902 habe ich die Vermutung²⁾ als wahrscheinlich bezeichnet, daß der Träger des Linienspektrums (Serien) das positive Atomion sei. Diese Vermutung mag damals wohl auch von anderer Seite gehegt worden sein und ich sehe kein Verdienst darin, daß ich sie vielleicht als erster äußerte. Wenn ein solches auf meiner Seite überhaupt vorliegt, so mag es in der Ausdauer zu suchen sein, mit der ich jene Hypothese in experimentellen Untersuchungen fruchtbar zu machen suchte und an ihr auch gegenüber mannigfachen Einwänden festhielt. Indem ich sie auch auf die Lichtemission der Kanalstrahlen anwandte, gelang es mir im Jahre 1905, an diesen den Dopplereffekt³⁾ bei den Serienlinien aufzufinden, der seitdem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war. Und ge-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. p. 197. 1905.

2) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, J. A. Barth, Leipzig 1902, p. 447.

3) J. Stark, Phys. Zeitschr. 6. p. 802. 1905.

rade diese Erscheinung durfte ich bei dem damaligen Stand der Forschung über die Kanalstrahlen als einen Beweis für die Richtigkeit der Hypothese betrachten. Mehr aus dem Gefühl heraus und etwas kühn verallgemeinernd äußerte ich zu jener Zeit die Vermutung¹⁾, daß der Träger der Dupletserien, insbesondere derjenige der Alkalien (Haupt- und Nebenserien), das einfach geladene positive Atomion, der Träger der Tripletserien, insbesondere derjenige von Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg, das zweifach geladene positive Atomion sei. Durch den Nachweis W. Wiens²⁾, daß in den Kanalstrahlen im allgemeinen neben den Strahlen positiver Atomionen neutrale Strahlen vorkommen, trat in der obigen Deutung des Dopplereffektes der Kanalstrahlen ein Rückschlag ein. Man und auch ich nahm nämlich ohne nähere Prüfung an, daß die neutralen Kanalstrahlen neutrale Atome nahe oder in dem Gleichgewichtszustand mit scharfen Eigenfrequenzen seien. Aber gerade die weitere elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen durch W. Wien³⁾ gab mir dann die Mittel in die Hand, zu zeigen⁴⁾, daß die neutralen Kanalstrahlen unter den üblichen Versuchsbedingungen nur zu einem sehr kleinen Bruchteile neutrale Atome, zum größten Teile vielmehr neutrale Quantenpaare sind, die in der Umwandlung aus positiven Atomionen in neutrale Atome begriffen sind. Damit hatte der Dopplereffekt seine alte Bedeutung als Index für die Natur des Trägers der Serienlinien zurückgewonnen, um so mehr, als ich unterdes in zahlreichen Fällen⁵⁾ zusammen mit meinen Mitarbeitern (Kirschbaum, Wendt, Künzer) die Spektren der einfach geladenen positiven Atomionen von denjenigen der mehrfach geladenen positiven Atomionen sondern konnte.

Indes war meine Ansicht von dem Träger der Serienspektren, die ich seit 1902 vertrat, obwohl sie in der Haupt-

1) J. Stark, l. c. 7. p. 249. 1906.

2) W. Wien, Münch. Ber. 7. März 1908; Ann. d. Phys. 27. p. 1029. 1908; 30. p. 349. 1909.

3) W. Wien, Berl. Akad. 27. Juli 1911; Ann. d. Phys. 39. p. 528. 1912.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. 49. p. 188. 1916.

5) J. Stark, Die Atomionen chemischer Elemente und ihre Kanalstrahlenspektren, J. Springer, Berlin 1913; J. Stark u. R. Künzer, Ann. d. Phys. 45. p. 29. 1914.

sache richtig war, von mir doch zu eng gedacht. Unter dem positiven Atomion als dem Träger der Serienlinien verstand ich nämlich ausschließlich das elektrisch freie positive Atomion. Und auch meine Fachgenossen dachten in dieser Hinsicht wohl ebenfalls nur an die Alternative elektrisch freies positives Atomion oder neutrales Atom. Den letzten Fortschritt in der Erkenntnis der Natur des Serienträgers ermöglichte die Auffindung (1913) des Effektes des elektrischen Feldes auf Serienlinien, und durch die Einführung des Begriffes des optisch freien positiven Atomions dürften die Widersprüche, welche gegen meine anfänglich zu enge Auffassung über den Serienträger geltend gemacht wurden, beseitigt oder vielmehr mit ihr zu einem Ganzen verschmolzen sein.

Von den Ansichten über den Serienträger, welche nicht völlig mit der meinigen übereinstimmen, ist an erster Stelle diejenige von P. Lenard zu nennen. Dieser deutete¹⁾ im Jahre 1905 interessante Beobachtungen über die räumliche Intensitätsverteilung der Alkaliserien im Lichtbogen mit der Annahme, daß der Träger der Hauptserie das neutrale Atom, derjenige der ersten Nebenserie das einfach geladene, derjenige der zweiten Nebenserie das zweifach, derjenige der dritten das dreifach geladene positive Atomion sei. Was die zweite und dritte Nebenserie betrifft, so ist Lenard seitdem selbst nicht mehr auf seine Annahme darüber zurückgekommen, dagegen hielt er an der Ansicht über den Träger der ersten Nebenserie und denjenigen der Hauptserie fest. Hinsichtlich der ersten Nebenserie besteht Übereinstimmung zwischen Lenard und mir. Was die Hauptserie betrifft, so beweisen seine oben erwähnten wertvollen Beobachtungen lediglich, daß der Träger der Hauptserie unter seinen Versuchsbedingungen überwiegend die Gesamtladung Null besitzt und darum in dem elektrischen Feld nicht als Ion wandern kann. Und wenn Lenard folgert, daß unter seinen Versuchsbedingungen der Träger der Hauptserie elektrisch neutral oder unfrei ist, so stimme ich ihm bei. Wenn er aber darüber hinaus ihn für das neutrale Atom in dem bestimmten Sinne der Einleitung erklären würde, so möchte ich ihm darin nicht folgen, sondern auf Grund der obigen Darlegungen dafür das

1) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 17. p. 197. 1905.

zwar optisch freie, unter jenen Versuchsbedingungen aber elektrisch unfreie positive Atomion in Anspruch nehmen.

Neben Lenards Untersuchungen scheint eine Abhandlung von Ch. Füchtbauer und W. Hofmann¹⁾ als gewichtig zugunsten der Annahme, daß der Träger der Alkali-hauptserien das neutrale Atom sei, betrachtet worden zu sein. Diese Forscher haben nämlich aus ihren Absorptionsmessungen an einem Cs-Hauptserienduplet auf Grund einer Theorie von Lorentz die spez. Zahl der Absorptionselektronen berechnet und sie nahezu gleich der spez. Zahl der Cs-Dampfmoleküle gefunden. Deswegen glauben sie mit Nachdruck den Satz als notwendig zum Verständnis annehmen zu müssen, daß die Träger der Hauptserienlinien der Alkalien die gewöhnlichen neutralen Moleküle seien. Freilich können sie selbst nicht umhin, in einer Fußnote darauf hinzuweisen, daß gerade dieser Schluß von der Gültigkeit der Drudeschen und Lorentz-schen Theorie durchaus abhängig sei. Und man darf mit Recht bezweifeln, ob diese Theorie für den theoretisch durch-aus noch ungeklärten Fall der Lichtabsorption in Serien streng richtig ist. Darum kann dem obigen Schluß von Füchtbauer und Hofmann keine Beweiskraft zugesprochen werden.

Aachen, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 15. Juli 1916.

1) Ch. Füchtbauer u. W. Hofmann, *Ann. d. Phys.* **43**, p. 96. 1914.

(Eingegangen 26. Juli 1916.)

